ORSAY
N° d'ordre : 2653

# THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Hannu MUTKA

## IRRADIATIONS DE DICHALCOGENURES LAMELLAIRES METALLIQUES : DESORDRE DANS LES ONDES DE DENSITE DE CHARGE

Soutenue le 24 novembre 1982, devant la Commission d'Examen

| | | | |
|---|---|---|---|
| MM. | J. | FRIEDEL | Président |
| | R. | AYROLES | |
| | D. | JEROME | |
| | J. | ROUXEL | Examinateurs |
| | A.D. | YOFFE | |
| | L. | ZUPPIROLI | |

UNIV.
LIBRARY
IOWA.

ORSAY
N° d'ordre : 2653

# THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Hannu MUTKA

## IRRADIATIONS DE DICHALCOGENURES LAMELLAIRES METALLIQUES : DESORDRE DANS LES ONDES DE DENSITE DE CHARGE

Soutenue le 24 novembre 1982, devant la Commission d'Examen

| | | | |
|---|---|---|---|
| MM. | J. | FRIEDEL | Président |
| | R. | AYROLES | |
| | D. | JEROME | |
| | J. | ROUXEL | Examinateurs |
| | A.D. | YOFFE | |
| | L. | ZUPPIROLI | |

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547326_0032

REMERCIEMENTS

La Section d'Etude des Solides Irradiés, au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, est un lieu privilégié pour l'investigation des défauts d'irradiation. Je remercie Monsieur Y. QUERE pour m'avoir donné la possibilité d'y entrer. Son successeur au poste de Chef de Section, Monsieur D. LESUEUR, a avancé ce travail par sa contribution directe et ses conseils, je l'en remercie.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J. FRIEDEL qui a dirigé mon travail avec beaucoup d'intérêt.

Messieurs R. AYROLES, D. JEROME, J. ROUXEL et A.D. YOFFE m'ont fait l'honneur de participer au jury, je les en remercie.

Monsieur L. ZUPPIROLI, m'a accueilli au sein de l'équipe qu'il pilote avec imagination et enthousiasme, je lui exprime ici toute ma gratitude.

La collaboration étroite avec le Laboratoire de Chimie des Solides, à Nantes, m'a permis d'effectuer cette étude. En particulier, je remercie Monsieur P. MOLINIE pour son apport important.

Madame N. HOUSSEAU, Messieurs J. BOURGOIN, J. DURAL, A. JANOSSY et G. MIHALY m'ont aidé à avancer ce travail, je leur en suis reconnaissant.

Nicole MERMILLIOD, Serge BOUFFARD et Laszlo FORRO, avec tout le personnel de la SESI, ont maintenu une bonne ambiance de travail, merci à toutes et à tous !

ABSTRACT

IRRADIATION OF LAYERED METALLIC DICHALCOGENIDES :
DISORDER IN THE CHARGE DENSITY WAVES.

This thesis is an experimental study on electron-irradiated metallic layer compounds ($VSe_2$, $NbSe_2$, $TaS_2$, $TaSe_2$). The metal atoms displaced by irradiation remain in the form of stable defects up to 300 K ; their concentration ($10^{-5}...10^{-2}$) is known from measurements of displacement threshold energy and magnetic susceptibility. The effect of these defects on the charge density wave (CDW) phases and on the electronic and superconducting properties forms the major part of this study. In 1T-$TaS_2$, a microstructure of CDW domains pinned to defects is observed by electron microscopy. The effects of this kind of disorder are also manifest in the thermodynamic properties of the CDW and in the electronic transport, as well as in the superconducting properties.

TABLE DES MATIERES


| | Page |
|---|---|
| INTRODUCTION | 1 |
| I - LES DICHALCOGENURES LAMELLAIRES : CONDUCTEURS BIDIMENSIONNELS A ONDES DE DENSITE DE CHARGE. | 5 |
| I.1 - Structures en lamelles. | 5 |
| 1.1 Des feuillets formés de prismes. | 5 |
| 1.2 L'espace libre entre les feuillets | 7 |
| I.2 - Structures électroniques et propriétés métalliques. | 9 |
| 2.1 Liaisons et bandes. | 9 |
| 2.2 Les propriétés métalliques : anisotropie et anomalies. | 10 |
| 2.3 Distorsion périodique du réseau d'origine électronique. | 12 |
| I.3 - Ondes de densité de charge. | 15 |
| 3.1 L'instabilité du gaz d'électrons en présence d'une perturbation périodique. | 15 |
| 3.2 Les transitions de phase. | 19 |
| 3.3 Est-ce que tout est bien compris ? | 21 |
| 3.4 O.D.C. et les défauts du réseau atomique ; défauts de phase de l'O.D.C. | 23 |
| I.4 - Conclusion. | 24 |
| II - LES DEFAUTS D'IRRADIATION. | 27 |
| II.1 - Production des défauts et estimation du nombre d'atomes déplacés. | 27 |
| II.2 - Quels défauts, à quelle température, en quelle concentration ? | 29 |
| 2.1 Les défauts dans le réseau métalloïde sont instables aux températures élevées. | 30 |
| 2.2 Certains défauts du réseau initial sont stables jusqu'aux températures de 300 - 400 K. | 31 |
| 2.3 La concentration mesurée des interstitiels métalliques correspond au nombre estimé. | 31 |
| 2.4 Il n'y a pas d'évidence pour la formation des amas de défauts. | 32 |
| II.3 - Les défauts rapprochent les feuillets dans $VSe_2$ et 1T-$TaS_2$. | 34 |
| II.4 - Conclusion. | 35 |

III - LES ONDES DE DENSITE DE CHARGE EN PRESENCE DE DEFAUTS. 37

III.1 - La diminution des temperatures critiques ; les premiers effets des défauts. 37

III.2 - Au-delà de faibles concentrations en défauts. 40
2.1 Les transitions disparaissent, les O.D.C. restent. 40
2.2 Des domaines et des défauts de phase dans l'O.D.C. 43
2.3 La variation du vecteur de distorsion dans $VSe_2$. 43

III.3 - Les mécanismes d'action des défauts. 45
3.1 Le taux de collision des électrons et la température d'apparition des O.D.C. 45
3.2 $T_o$ déterminée par les excitations thermiques des électrons et par les collisions avec des défauts. 46
3.3 $T_o$ déterminée par les phonons et par les défauts. 47
3.4 Les oscillations de charge autour de défauts. 49
3.5 La configuration des O.D.C. piégées. 50

III.4 - Conclusion 52

IV - LE TRANSPORT ELECTRONIQUE 53

IV.1 - Le transport et les O.D.C. 53

IV.2 - L'influence des défauts sur les propriétés de transport. 55
2.1 2H-$NbSe_2$ : O.D.C. faibles, défauts ponctuels. 55
2.2 1T-$VSe_2$ : déviation à la règle de Matthiessen. 57
2.3 1T-$TaS_2$ : la stabilisation d'un état métallique et la localisation induites par les défauts. 58
2.4 $TaS_3$ : la stabilisation de l'état isolant. 60

IV.3 - Conclusion. 60

V - LA SUPRACONDUCTIVITE 63

V.1 - La supraconductivité dans les dichalcogénures. 63
1.1 La compétition entre les O.D.C. et la supraconductivité. 63
1.2 La supraconductivité anisotrope. 64

V.2 - L'effet des défauts d'irradiation. 66
2.1 Augmentation de $T_c$ 66

2.2 Le champ critique supérieur : paramètres Ginsburg-Landau. 67

V.3 - Le désordre dans l'O.D.C. et le renforcement de la supraconductivité. 70

V.4 - Conclusion. 72

VI - CONCLUSION GENERALE. 73

REFERENCES. 75

ANNEXES

Résumés des articles publiés faisant partie de cette thèse


I Displacement threshold energies in binary compounds : amorphous metallic alloy $Fe_{75}B_{25}$, low dimensional conductors $TaS_2$ and $TaS_3$, homogeneous intermediate valence compound SmS.
D. Lesueur, J. Morillo, H. Mutka, A. Audouard et J.C. Jousset
Rad. Effects, sous presse (1983). 87

II Irradiation-induced defects in layered dichalcogenides : the case of $VSe_2$.
H. Mutka et P. Molinié
J. Phys. C. : Solid State Phys. 15, 6305, (1982). 89

III Lattice contraction in electron irradiated 1T-$TaS_2$.
H. Mutka et P. Molinié
Sol. State Commun. 33, 1083, (1980) 91

IV The pinning of the charge density wave to irradiation-induced defects. Electron diffraction study of 1T-$TaS_2$ and $TaS_3$.
H. Mutka, N. Housseau, L. Zuppiroli et J. Pelissier
Phil. Mag. B 45, 361, (1982) 93

V The pinning of the CDW to irradiation induced defects. Satellite reflection dark field micrographs of 1T-$TaS_2$.
H. Mutka et N. Housseau
Phil. Mag., sous presse (1983). 95

VI Charge density waves and localization in electron-irradiated 1T-$TaS_2$.
H. Mutka, L. Zuppiroli, P. Molinié et J.C. Bourgoin
Phys. Rev. B 23, 5030, (1981) 101

VII Effets du désordre sur le conducteur unidimensionnel trisulfure de tantale $TaS_3$.
G. Mihaly, N. Housseau, H. Mutka, L. Zuppiroli, J. Pelissier, P. Gressier, A. Meerschaut et J. Rouxel
C.R. Acad. Sc. Paris 292, 875, (1981)
J. de Physique Lettres 42, L263, (1981). 103

VIII Thermopower and irradiation induced disorder in monoclinic $TaS_3$.
H. Mutka et A. Meerschaut
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 81, 125, (1982) 105

# INTRODUCTION

"Il y a une soixantaine de dichalcogénures de métaux de transition et parmi ceux-ci deux tiers présentent une structure lamellaire". Ainsi abordaient WILSON et YOFFE [1] en 1969 une revue extensive sur ces matériaux, qui depuis cette époque n'ont pas cessé de susciter l'intérêt de nombreux chercheurs autour du monde. C'est exactement la structure lamellaire qui est responsable d'un tel intérêt : elle aboutit à des structures électroniques fortement anisotropes même quasiment bidimensionnelles et permet une facile modification des propriétés par la voie de la chimie d'intercalation. De tels systèmes ont permis d'étudier des problèmes de physique fondamentale et ont aussi fait naître des possibilités d'application technologique.

Dans cette thèse nous nous intéressons à des dichalcogénures lamellaires qui ont des propriétés métalliques. Cette classe de composés lamellaires fait partie d'un vaste ensemble de matériaux qu'on appelle parfois métaux synthétiques. On y trouve aussi des conducteurs organiques moléculaires ou des polymères conducteurs [2], ainsi que des composés d'intercalation du graphite [3]. L'un des facteurs communs à cet ensemble est la possibilité de faire varier les propriétés physiques grâce à la souplesse chimique.

Ce n'est pas par hasard que beaucoup de ces métaux synthétiques ont un caractère de basse dimensionalité. Les exigences de la chimie d'intercalation nécessitent des couloirs linéaires ou planaires dans lesquels l'intercalaire peut se promener (figure 1a). De même le fort recouvrement des orbitales atomiques nécessaire à la formation des bandes de conduction des conducteurs moléculaires ou polymères se fait dans une direction préférentielle (figure 1b).

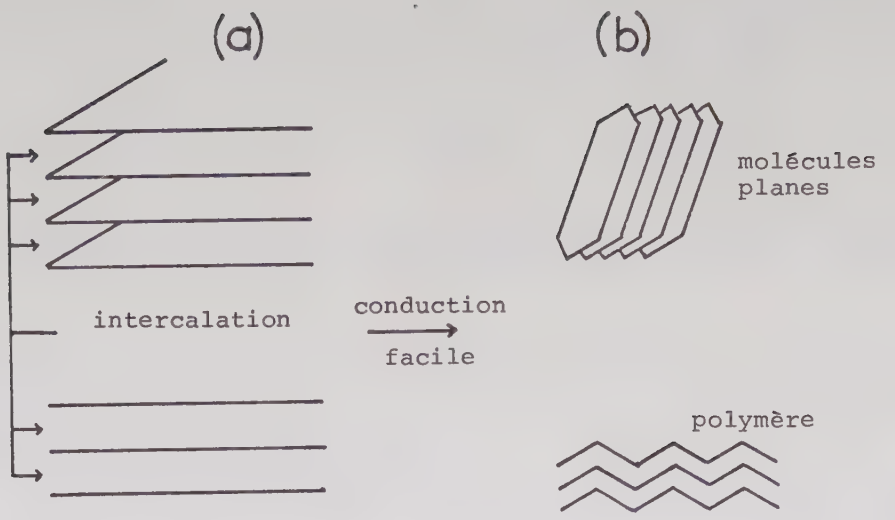



Figure 1 : Les métaux synthétiques sont des conducteurs de basse dimensionalité : (a) Des couches ou des chaînes métalliques dont les propriétés peuvent être modifiées par intercalation (di- et trichalcogénures, graphite). (b) Des conducteurs moléculaires ou des polymères où le transport électronique est facile dans une direction préférentielle.

A la limite on pourrait s'attendre à des propriétés uni- ou bidimensionnelles. On se souvient des exemples des cours de physique où un problème à une ou deux dimensions était facile à traiter et les principes physiques étaient frappants. Dans les composés réels dits de basse dimensionalité, cette simplicité n'est pas toujours aussi évidente. Pourtant le comportement physique reflète très souvent un caractère presque uni- ou bidimensionnel.

A cause de la basse dimensionalité le comportement collectif d'un système métallique est accentué. Au lieu d'apparaître comme un ensemble de particules libres le gaz d'électrons se trouve aisément dans un état fondamental condensé. Il se peut que dans cet état le transport des charges nécessite une certaine énergie d'excitation : c'est qu'une transition métal-isolant a eu lieu. Ou bien les électrons condensés peuvent se déplacer sans aucune résistance : c'est la phase supraconductrice.

Des exemples de telles transitions ont été observés dans des dichalcogénures. Plus précisément ce sont les ondes de densité charge [4] qui peuvent limiter le nombre d'électrons disponible pour la conduction et pour la formation de l'état supraconducteur. Cette compétition entre les ondes de densité de charge (ou de spins) et la supraconductivité est un phénomène courant dans les métaux synthétiques [2].

L'importance du désordre dans ces matériaux n'est plus à démontrer. Dans les dichalcogénures les effets d'impuretés substitutionnelles ou intercalaires ont donné lieu à de nombreuses études. On a vu que les perturbations dues aux défauts peuvent se manifester dans tous les domaines qui peuvent nous intéresser : les ondes de densité de charge, la supraconductivité et le transport électronique de basse dimensionalité. Tout cela comme dans les conducteurs organiques quasi-unidimensionnels.

En irradiant un solide avec des particules énergétiques, il est possible de créer des défauts. C'est ainsi que nous avons procédé dans ce travail pour désordonner les dichalcogénures lamellaires d'une façon invariable d'un matériau à l'autre, sans problème de solubilité des impuretés, sans difficulté de croîssance de cristaux imparfaits. En utilisant des méthodes physiques bien choisies, des mesures de transport électronique, de susceptibilité magnétique et de paramètres cristallins, aussi bien que la diffraction et la microscopie électronique, nous avons caractérisé les défauts d'irradiation et leurs effets. Les matériaux étudiés principalement sont $TaS_2$, $TaSe_2$, $NbSe_2$ et $VSe_2$, mais nous avons aussi touché aux conducteurs unidimensionnels de la famille des trichalcogénures de métaux de transition qui s'apparentent encore plus aux conducteurs organiques.

Cette thèse est composée de la façon suivante. Dans le premier chapitre je fais un rappel général sur les dichalcogénures lamellaires et leurs propriétés physiques aussi bien que sur les mécanismes qui gouvernent la formation des ondes de densité de charge. Le deuxième chapitre rassemble notre connaissance sur les défauts d'irradiation dans des dichalcogénures ; leurs mécanismes de production, l'évaluation de leur concentration et les idées que nous nous faisons sur la configuration des défauts. Les chapitres III, IV et V sont consacrés aux effets des défauts sur les ondes de densité de charge, sur le transport électronique et sur la supraconductivité, respectivement. Une bonne partie du travail expérimental est présentée dans les annexes sous forme d'articles déjà publiés ou en cours de publication.

Un des résultats les plus importants de ce travail est donné par la microscopie électronique qui met directement en évidence le piégeage des ondes de densité de charge par les défauts. La microstructure en domaines des ondes de densité de charge piégées permet de comprendre les propriétés de transport. Les défauts, même ponctuels, ne sont pas simplement des centres de diffusion ou des donneurs/accepteurs dans un schéma des bandes rigides. Ils modifient les structures électroniques dans un volume considérable et d'une façon inhomogène. Cela se voit aussi dans les propriétés supraconductrices. En perturbant les ondes de densité de charge les défauts peuvent augmenter la température critique de la supraconductivité mais pas dans tout l'échantillon : nous avons mis en évidence une supraconductivité inhomogène dans certains échantillons où la résistivité ne disparaît pas complètement au passage de la transition.

# I - LES DICHALCOGENURES LAMELLAIRES : CONDUCTEURS BIDIMENSIONNELS A ONDES DE DENSITE DE CHARGE

Les dichalcogénures de structure lamellaire sont peu connus sans forme des minéraux naturels (sauf la molybdenite, $MoS_2$). C'est l'effort de chimistes du solide qui a fait apparaître la grande variété des composés en divers polytypes. Ceux-ci peuvent être encore modifiés par intercalation organique ou inorganique pour aboutir à des propriétés structurales et physiques remarquables.

Partant d'une structure donnée il est assez facile de comprendre les propriétés métalliques anisotropes ou quasi-bidimensionnelles. Les conséquences physiques de cette bidimensionalité : les ondes de densité de charge, ainsi que les diverses transitions de phase seront examinées dans la suite de ce chapitre.

Cette présentation ne se veut pas exhaustive, une vue plus générale sur ce vaste domaine peut être trouvée par exemple dans la référence [5].

## I.1 - STRUCTURES EN LAMELLES.

### I.1.1 - Des feuillets formés de prismes.

Vu de loin, sous un bon angle un cristal d'un dichalcogénure pourrait paraître juste comme un empilement de lamelles ou feuillets. En regardant d'un peu plus près la structure de ces feuillets est résolue : ce sont des sandwiches ou un plan atomique de métal de transition se trouve entre deux plans de soufre ou de sélénium (ou de tellure). Nous nous intéressons à des composés ou le métal de transition appartient au groupe VB. Dans ce cas là on peut observer les propriétés métalliques et les ondes de densité de charge que nous voulons étudier.

Le point de départ est la coordination locale des atomes de métal, ils sont situés soit dans un environnement trigonal prismatique (figure 2a), soit dans une cage octaèdrique (figure 2b). En variant l'empilement de ces deux espèces de feuillets on aboutit aux différents polytypes qui peuvent être classés par le nombre de couches par unité structurale et la symétrie autour de l'axe c perpendiculaire aux feuillets. Les structures les plus simples, 1T et 2H sont présentées sur la figure 3.

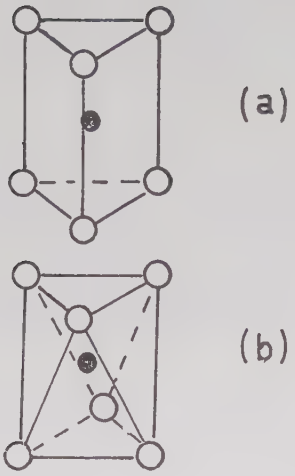



Figure 2 : Les feuillets des dichalcogénures lamellaires peuvent être composés par juxtaposition de prismes trigonaux (a) ou octaèdriques (b). Les octaèdres sont allongés le long de l'axe trigonal.

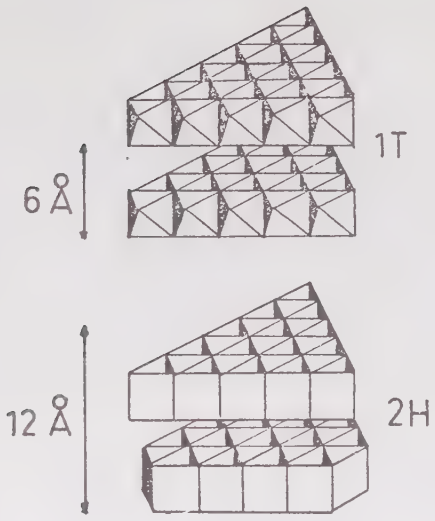



Figure 3 : (a) L'empilement des feuillets à coordination octaèdrique donne la structure la plus simple appelée 1T (un feuillet par maille, Trigonale autour de l'axe c).
(b) Les feuillets à prismes trigonaux donnent la structure 2H (deux feuillets par maille, Hexagonale).

Il est à noter que le même composé peut exister sous la forme de différents polytypes. Ainsi le $TaS_2$ (et $TaSe_2$) présente la structure 1T à haute température, (~ 1100 K) mais autour de la température ordinaire le polytype stable est le 2H. Néanmoins il est possible de retenir la structure 1T en faisant une trempe à partir de la température de croissance. Le domaine de métastabilité s'étend aux alentours de 500 K [6, 4] ce qui permet d'étudier facilement les propriétés de basse température.

Les cristaux de dichalcogénures sont obtenus par la méthode de transport chimique. Ceux étudiés dans ce travail viennent de M. Philippe MOLINIE. Des détails expérimentaux sur la croissance des cristaux sont présentés dans sa thèse [7].

Les structures lamellaires sont donc obtenues en juxtaposant des prismes tels que ceux de la figure 2. Ceux-ci peuvent aussi se réunir le long de l'axe de prisme. De cette façon on arrive à des structures ou les atomes de métal forment des chaînes. Par exemple $NbSe_3$ ou $TaS_3$ cristallisent avec la structure présentée dans la figure 8. On voit facilement pourquoi ce sont des conducteurs quasi-unidimensionnels.

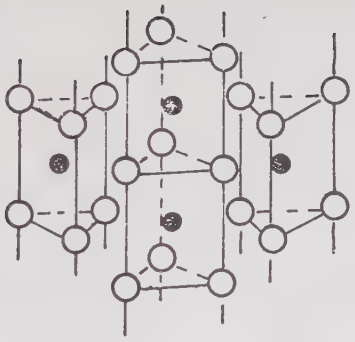


Figure 4 : La structure de $NbSe_3$ (ou $TaS_3$) présente des chaînes d'atomes de métal, ce qui donne lieu à des propriétés métalliques quasi-unidimensionnelles.

I.1.2 - L'espace libre entre les feuillets.

Quand on regarde les structures présentées dans les figures 3 et 4 il est facile de voir qu'elles sont peu denses. Les faibles liaisons transversales laissent un espace libre, appelé très souvent la lacune de Van der WAALS [1]. Il n'est pas difficile de concevoir que les sites vides dans cet espace peuvent aussi être remplis. C'est le but de la chimie d'intercalation de le faire. On peut y mettre des atomes de divers éléments et même des molécules organiques [8]. Ici on trouve un point commun entre les dichalcogénures et le graphite, une autre structure d'accueil pour la chimie d'intercalation [5].

Les effets structuraux de l'intercalation sont quelquefois impressionnants. Un écartement de feuillets jusqu'à dix fois la distance initiale a été

observé dans certains cas d'intercalation d'amines (figure 5). Il s'agit presque de feuillets bidimensionnels isolés.

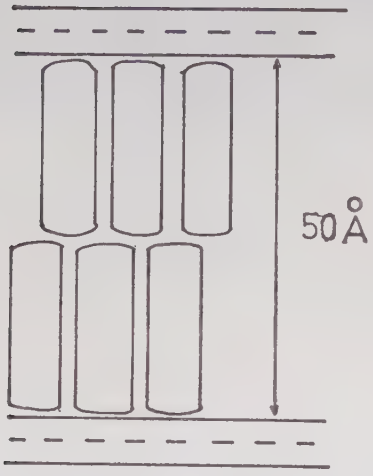



Figure 5 : L'intercalation de grosses molécules organiques peut écarter les feuillets jusqu'à 10 fois la distance initiale.

L'intercalation de métaux alcalins a trouvé des applications dans le domaine du stockage de l'énergie. La bonne réversibilité de la réaction d'intercalation et la haute mobilité des ions intercalaires ont permis la construction de piles électriques [9].

Des atomes de métaux de transition peuvent remplir une partie des sites vides entre les feuillets et des propriétés magnétiques intéressantes apparaîssent quand les ions sont porteurs d'un moment [10, 11, 12].

Pour notre étude de défauts d'irradiation il est important de garder à l'esprit cette souplesse structurale liée à l'existence de la lacune de Van der WAALS. Lorsqu'on déplace les atomes d'un dichalcogénure en irradiant on crée des défauts interstitiels et des lacunes. A très basse température ces défauts sont peu mobiles mais on peut imaginer que dès que la température s'élève ils se mettent en route vers la lacune de Van der WAALS. Arrivés là, que font-ils ? Y aura-t-il recombinaison avec les lacunes ou formation d'amas ? Ces questions seront abordées dans le deuxième châpitre concernant les défauts et leur cristallographie.

## I.2 - STRUCTURES ELECTRONIQUES ET PROPRIETES METALLIQUES.

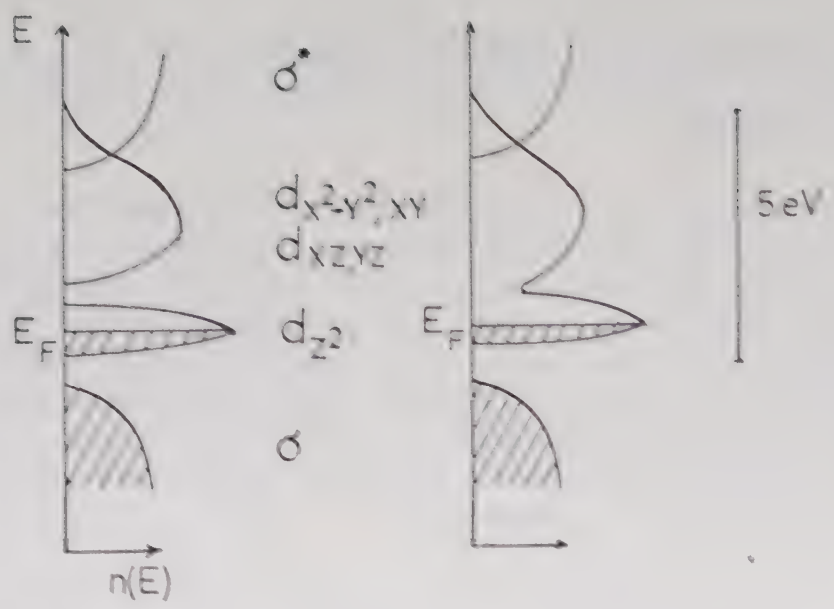
### I.2.1 - Liaisons et bandes.

Une première vue sur les structures électroniques des composés $MX_2$ (M = V, Nb, Ta ; X = S, Se) peut se faire dans un schéma simple de liaisons covalentes. On sait que les orbitales p du soufre ou du sélénium peuvent accepter deux électrons pour être pleines, on sait que les éléments de transition du groupe VB ont cinq électrons de valence ($ns^2(n-1)d^3$). Le bilan laisse donc subsister un électron célibataire par unité moléculaire. Celui-ci peut participer à une bande de conduction non remplie conférant au système des propriétés métalliques. Un raisonnement analogue permet même d'expliquer pourquoi les composés $M(IVB)X_2$ ou $M(VIB)X_2$ sont plutôt des semi-conducteurs.

Ce schéma extrêmement simplifié fût confirmé par les travaux exécutés à Cambridge [1]. L'étude systématique des propriétés optiques montra que, effectivement, il existe une bande de caractère d située entre les bandes liantes ($\sigma$) et antiliantes ($\sigma^*$) de caractère s - p [1]. Des bandes liantes se forment à partir des orbitales hybrides orientées et expliquent la cohésion dans les feuillets.

Pour affiner le schéma de la structure électronique il faut tenir compte des effets de la symétrie locale des ions qui entourent l'atome de métal de transition. Cela peut se faire d'une façon simple dans le cadre des théories de champ cristallin, d'une façon plus avancée en utilisant les calculs d'orbitales moléculaires [13]. Ainsi on attend que les niveaux atomiques les plus bas de symétrie $d_{z^2}$ forment une bande à part dans le cas de la coordination trigonale prismatique. Un tel effet était bien évident dans les résultats de MATTHEISS [14] qui calcula par la méthode APW (augmented plane wave) les structures de bande pour des dichalcogénures lamellaires. Depuis, plusieurs auteurs ont repris les calculs de structure de bande pour ces matériaux [15 - 19]. On a vu apparaître de nouveaux détails mais le fond reste inchangé. Dans la figure 6 nous présentons schématiquement les structures électroniques des dichalcogénures à coordination trigonale prismatique ou octaèdrique.

Plus récemment, les études expérimentales par la méthode de photoémission angulaire [20 - 23], ont été utilisées pour examiner les structures de bande. Ces études ont pu révéler quelques erreurs systématiques des calculs de bandes mais elles ont confirmé la justesse des traits principaux donnés par ces calculs.




Trigonale prismatique octaèdrique

Figure 5 : Présentation schématique des structures électroniques des dichalcogénures métalliques. La bande de conduction de caractère d est sensible à la symétrie locale : le niveau $d_{z^2}$ se trouve le plus bas dans les composés à prismes trigonaux ; l'élongation trigonale des octaèdres a un effet semblable mais pas suffisant pour séparer la bande $d_{z^2}$.

I.2.2 - Les propriétés métalliques : anisotropie et anomalies.

Le figure 6 nous montre bien que les dichalcogénures de groupe VB ont une surface de Fermi libre qui devrait conduire à des propriétés métalliques. Ceci est facile à confirmer dans une expérience : par exemple la valeur de conductivité électrique dans le plan basal, $\sigma_{//}$, à la température ordinaire est d'environ $10^4$ $(\Omega cm)^{-1}$. Etant donné la forte anisotropie de la structure cristalline on s'attend à des propriétés métalliques anisotropes. La bande de conduction est constituée d'orbitales fortement orientées dans le plan de feuillets et leur recouvrement est faible le long de l'axe c. La surface de Fermi se présente sous la forme de cylindres à base elliptique. Dans le cas de 1T - $TaS_2$, par exemple, voir figure 7.

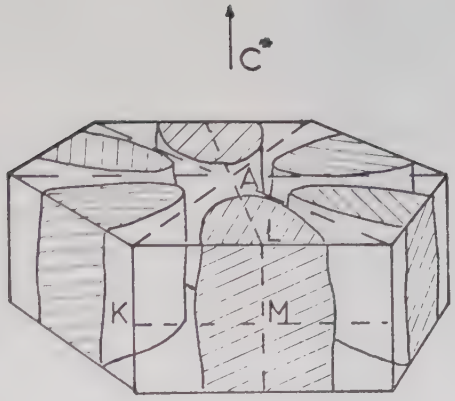



Figure 7 : La zone de Brillouin de 1T - $TaS_2$ ; la surface de Fermi est formée de cylindres à base elliptique. La dispersion le long de $c^*$ est très faible à cause de la faible interaction entre les feuillets.

Par conséquent, la conductivité le long de l'axe c, $\sigma_\perp$ est beaucoup plus faible: pour 1T - $TaS_2$ $\sigma_\perp \sim 2.10^{-3}\ \sigma_{//}$ [24]. Cette anisotropie est moins accentuée dans les matériaux de structure 2H, par exemple le 2H - $NbSe_2$ avec $\sigma_\perp = 3.10^{-1}\ \sigma_{//}$ [25] n'est pas vraiment bidimensionnel.

A part la conductivité élevée il y a d'autres propriétés physiques qui peuvent caractériser un état métallique. On devrait par exemple trouver un seuil de transmission optique pour l'énergie des photons correspondant à la fréquence de plasma du gaz d'électrons. Ce comportement de DRUDE est observé dans 2H - $NbSe_2$ et 2H - $TaS_2$ mais pas clairement dans le 1T - $TaS_2$ [1]. Il ne montre pas non plus le paramagnétisme de Pauli typique des matériaux métalliques.

Les courbes de résistivité portées en fonction de la température sur la figure 8 montrent que les autres dichalcogénures ne sont pas non plus des métaux normaux. La résistivité ne diminue pas d'une façon monotone propre à un métal classique. Il y a des cassures, des changements de pente et la résistivité de 1T - $TaS_2$ semble diverger aux très basses températures. Quelle est l'origine de telles anomalies ? Déjà à la fin des années soixante on pensait à des transformations structurales car les diagrammes de diffraction de 1T - $TaS_2$ étaient décorés par des taches supplémentaires étonnantes [1]. Mais il fallut attendre quelques années pour que l'image soit complète.

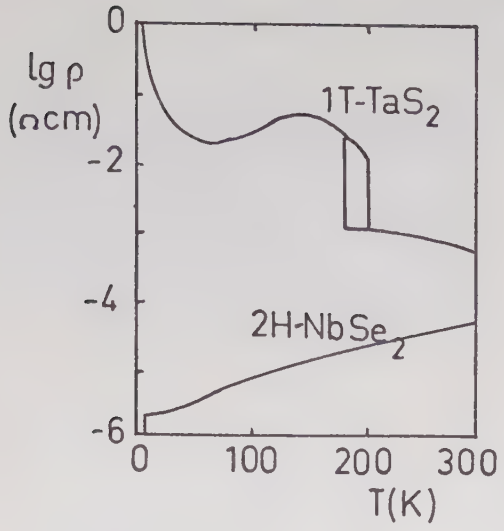



Figure 8 : La variété de comportement de la résistivité des dichalcogénures est étonnante. Partant d'une valeur semblable à hautes températures le 2H - $NbSe_2$ devient supraconducteur à 7 K tandis que la résistivité de 1T - $TaS_2$ augmente rapidement. Les transitions de phase qui expliquent cette différence et les accidents visibles sur les courbes seront examinés dans la suite.

I.2.3 - Distorsion périodique du réseau d'origine électronique.

Les taches irrationnelles qu'on observe sur le diagramme de diffraction électronique de 1T - $TaS_2$ ouvraient la voie vers la compréhension du comportement étrange de ces matériaux. La solution fut achevée, après une étude extensive non seulement sur 1T - $TaS_2$ lui-même mais aussi sur des dizaines de matériaux de la même famille [4]. Regardons donc d'un peu plus près de quoi il s'agit.

Sur la figure 9 nous verrons les diagrammes de diffraction de 1T - $TaS_2$ dans le plan basal du réseau réciproque ($\Delta k$ est quasiment parallèle à ce plan). Ces clichés montrent l'existence de taches supplémentaires dont la configuration change avec la température.

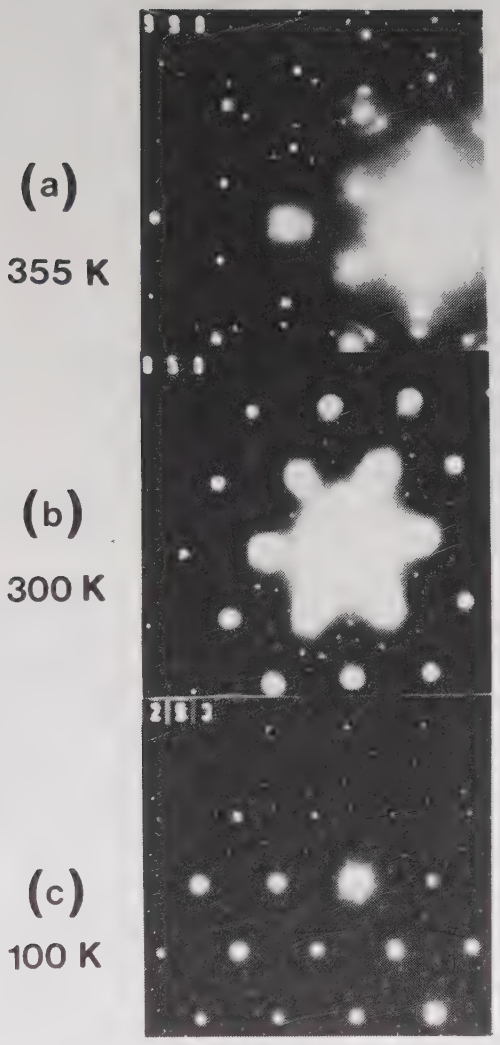



Figure 9 : Les diagrammes de diffraction électronique de 1T - $TaS_2$ à 100 K, 300 K et 355 K sont très différents. Les taches de Bragg du plan basal (hk0) du réseau réciproque ont des satellites, qui à 100 K donnent une surstructure commensurable. Dans les autres cas, il s'agit de modulations périodiques du réseau qui sont incommensurables avec le réseau primitif.

Comment expliquer ces phénomènes ? Il est facile de montrer [4, 26, 27] qu'une distorsion périodique sinusoïdale du réseau $\{\bar{r}_{io}\}$

$$\bar{r}_i = \bar{r}_{io} + A \sin (\bar{q}.\bar{r}_{io} + \phi) \qquad (I.1)$$

donne lieu à une intensité diffusée lorsque le changement de vecteur d'onde satisfait l'équation

$$\Delta\bar{k} = n\,\bar{G} + m\bar{q} \qquad (I.2)$$

n et m entiers.

Si m = 0 nous retrouvons l'image du réseau réciproque $\{\bar{G}\}$, les taches de Bragg bien connues. Mais on voit aussi que cette distorsion périodique comporte une intensité diffusée dont la position est déterminée par le vecteur d'onde $\bar{q}$ de la distorsion : à côté de taches de Bragg on doit observer des taches supplémentaires. Acceptons donc cette explication : les taches supplémentaires sont liées à des distorsions périodiques du réseau. Reste à trouver le moteur d'une telle distorsion.

Des travaux antérieurs de plusieurs théoriciens avaient prévu qu'une distorsion périodique d'un métal pourrait être liée à une instabilité du gaz d'électrons. Celui-ci, pour abaisser son énergie cinétique, se condense en un état où sa densité est modulée ; ce qui conduit à une modulation des positions des atomes [28 - 31]. La périodicité d'une telle modulation devrait être déterminée par la géométrie de la surface de Fermi, donc le vecteur d'onde $\bar{q}$ devrait être lié au remplissage de la bande de conduction.

Voici une confirmation de l'origine électronique de cette distorsion. Dans le système 1T - $Ta_{1-x}\,Ti_xS_2$ la densité d'électrons diminue au fur et à mesure de la substitution du tantale par le titane (le titane a un électron de valence de moins). De ce fait on attend que le vecteur d'onde de la distorsion diminue aussi. Effectivement la figure 10 due à WILSON, DI SALVO et MAHAJAN [4] montre que c'est bien le cas.

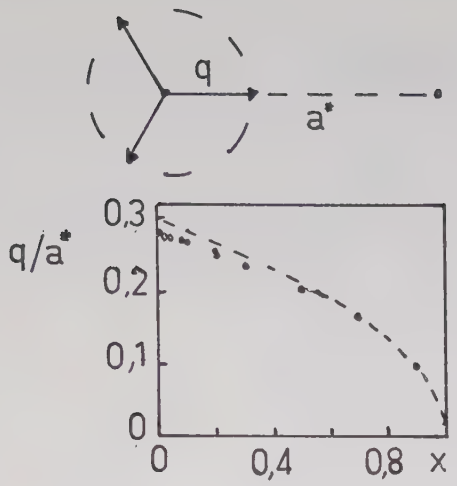



Figure 10 : L'étude du vecteur d'onde de la distorsion périodique dans 1T -$Ta_{1-X}Ti_XS_2$, a permis de mettre en évidence l'origine électronique de cette modulation [4]. La variation suit de près la courbe $\sqrt{1-x}$ qui serait le cas idéal d'un métal à bande rigide bidimensionnelle

## I.3 - ONDES DE DENSITE DE CHARGE

### I.3.1 - L'instabilité du gaz d'électrons en présence d'une perturbation périodique.

Les expériences de diffraction nous ont montré que la transformation structurale observée est une distorsion périodique du réseau cristallin. Le partenaire électronique de cette distorsion, la modulation de densité des électrons de conduction donne l'appelation Onde de Densité de Charge (O. D. C.).

Pour comprendre la stabilisation d'un tel état fondamental nous pouvons comparer les deux cas :

1) le gaz uniforme d'électrons libres constitué d'états de Bloch : $|\bar{k}\rangle = e^{i\bar{k}.\bar{r}}$ et

2) le même gaz avec un potentiel perturbatif $v_q \cos \bar{q}.\bar{r}$ ($v_q << \varepsilon_F$) du à une faible modulation spatiale de charge.

Le changement d'énergie du à la modulation s'écrit jusqu'au deuxième ordre [32, 33] :

$$\delta E = \sum_k \left\{ \frac{|\langle \bar{k}| \; v_q \; \exp i\bar{q}.\bar{r} \; |\bar{k} + \bar{q}\rangle|^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} + \frac{|\langle \bar{k}| \; v_q \; \exp - i\bar{q}.\bar{r} \; |\bar{k} - \bar{q}\rangle|^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q}} \right\} \qquad (I.3)$$

ce qui donne

$$\delta E = -|v_q|^2 \sum \frac{n_{k+q} - n_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} \qquad (I.4)$$
$$= -|v_q|^2 \chi_q^0$$

Ici $n_k$ est la probabilité d'occupation (fonction de Fermi) d'état $|k\rangle$. Comme $\chi_q^0$, la susceptibilité d'électrons libres, est positive (si $\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} < 0$, $n_{k+k} - n_{k+q} - n_k < 0$ et vice versa), on voit que <u>l'énergie du gaz d'électrons diminue</u> dans l'état modulé.

Pour stabiliser l'état modulé il faut encore que la formation de la modulation ne coute pas plus que l'énergie électronique qu'on gagne. Il faut tenir compte de la réponse du réseau, des interactions entre les électrons pour calculer le changement d'énergie totale. Ce bilan a été fait par CHAN et HEINE [34] en approximation Hartree-Fock. Ils trouvent la condition de stabilisation de l'O. D. C. à vecteur d'onde q

$$\frac{4 g_q^2}{\hbar\omega_q} - (2 U_q - V_q) > \frac{1}{\chi_q^0} \qquad (I.5)$$

Le contenu physique de cette équation est le suivant. A droite $\frac{1}{\chi_q^0}$ mesure la diminution de l'énergie des électrons sans interaction selon l'équation I.4 sur laquelle nous reviendrons ci-dessous.

A gauche sont rassemblées les contributions dues aux interactions électron-phonon et électron-électron. Lorsque le couplage électron-phonon, $g_q$ est grand, il est plus facile de créer une distorsion statique dont l'énergie est dérivée de l'énergie $\hbar\omega_q$ de phonon au vecteur d'onde q. La répulsion coulombienne $U_q$ gène la formation de l'état à densité modulée parce que les électrons se rapprochent du sommet de la modulation. L'interaction d'échange $V_q$ prend le relais lorsque le couplage électron-phonon ne peut pas compenser la répulsion coulombienne, dans ce cas là on peut s'attendre à voir une onde de densité de spins

sans modulation de charge et sans distorsion de réseau.

Il est évident que la condition de stabilisation peut être le plus facilement remplie si $\chi_q^0$ est grand. De grandes valeurs de susceptibilité des électrons sont rencontrées dans des systèmes où le vecteur d'onde q connecte de grandes portions de la surface de Fermi. Le cas typique est le métal unidimensionnel, la $\chi_q^0$ a une divergence $q = 2\ k_F$. Une tendance vers la divergence peut être conservée dans une géométrie plus compliquée. Les dessins sur la figure 11 présentent plus clairement $\chi_q^0$ dans certaines situations simples.

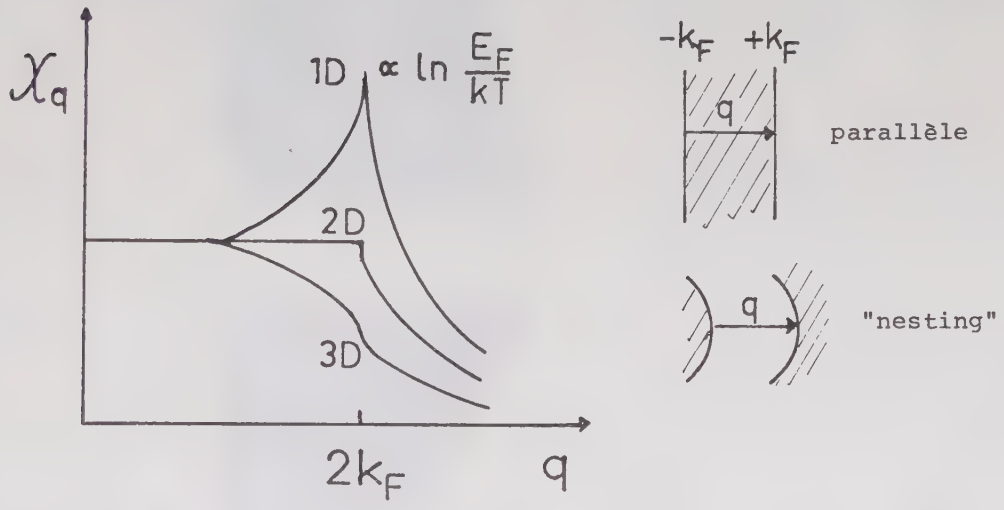



Figure 11 : Susceptibilité des électrons libres dans certains cas simples. La présence des sections parallèles ou "nesting" donne une contribution analogue au cas unidimensionnel.

L'expérience montre que la périodicité de l'O. D. C. est bien liée à la surface de Fermi. Sur la figure 12 nous pouvons voir deux exemples de cette connexion imagés dans le réseau réciproque de 1T - $TaS_2$ et $TaS_3$.

Pour conclure : l'O. D. C. avec une distorsion périodique du réseau peut être stabilisée par une forte susceptibilité des électrons au niveau de Fermi et un fort couplage électron-phonon. Dans les dichalcogénures il est généralement accepté que ce deuxième facteur est le plus important pour la stabilisation [36], la périodicité de la distorsion est quand même déterminée par la géométrie de la surface de Fermi.

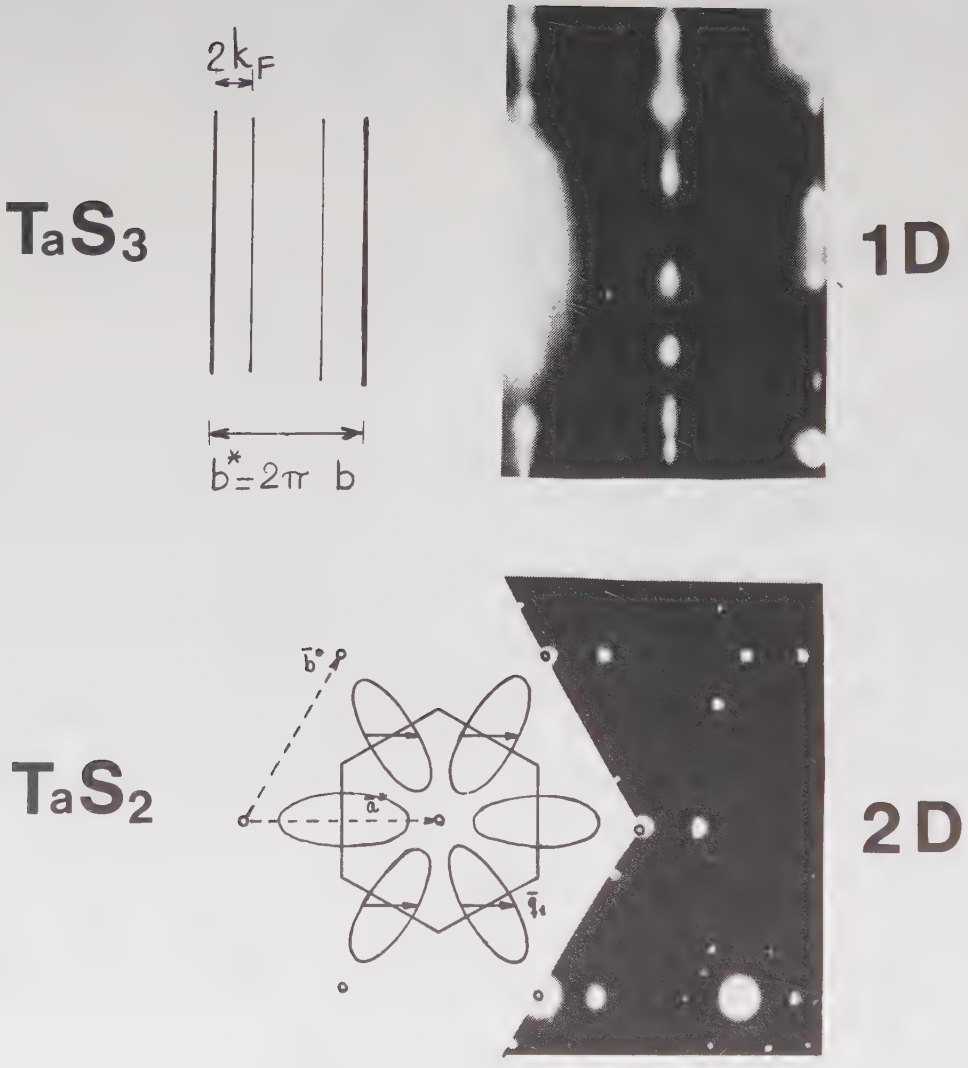



Figure 12 : Dans le système bidimensionnel 1T - $TaS_2$ le maximum de $\chi_q^0$ correspond à la situation présentée ici [34]. Les vecteurs de la distorsion forment une étoile trigonale. Le cas de $TaS_3$ est plus simple : il s'agit d'un système quasi-unidimensionnel [35].

I.3.2 - Les transitions de phase.

Le but des considérations précédentes était de montrer dans quelles conditions l'état O. D. C. peut devenir l'état fondamental d'un système d'électrons. L'exemple présenté était une idéalisation, un mode unique de perturbation très faible sans effet de température. Nous avons déjà vu (figure 9) qu'en réalité on rencontre plusieurs phases distordues différentes en fonction de la température.

A haute température, l'entropie liée aux excitations du système stabilise un état métallique non-distordu. Cependant, la forte susceptibilité des électrons au niveau de Fermi se voit dans le spectre de phonons. Ce phénomène s'apparente à l'anomalie de KOHN [37] qui existe dans les métaux normaux à cause des variations de $\chi_q^0$ à $q = 2\ k_F$.

Sur la figure 13, on peut voir la dispersion de phonons de 2H - $TaSe_2$ d'après MONCTON, AXE et DI SALVO [38, 39]. On y voit l'anomalie de KOHN géante : les phonons dont le vecteur d'onde correspond au maximum de $\chi_q^0$ voient leur énergie abaissée. Il est à noter que ce creux dans la dispersion est assez large, ce qui veut dire qu'un grand nombre de modes sont devenus "mous". Lorsqu'on approche la transition d'apparition de l'O. D. C. l'énergie des phonons à vecteur d'onde $q_0$ tend vers zéro. Finalement on commence à voir de l'intensité de diffusion élastique ce qui met en évidence une transition de phase : la formation d'une distorsion statique (figure 13b). En diminuant la température on observe une augmentation de l'intensité de diffusion élastique : l'amplitude de la distorsion du réseau (et de la modulation de charge) augmente. Le résultat expérimental de la figure 13b montre que cette augmentation peut avoir lieu d'une façon discontinue à une température bien définie. Il s'agit d'une autre transition de phase où la configuration, la périodicité de l'O. D. C. change. Les forces qui pilotent une telle transition sont examinées ci-dessous.

Dans un cas général la périodicité de la distorsion n'a rien à voir avec la périodicité du réseau original. Donc on parle d'une O. D. C. incommensurable. Ceci veut dire que les ions du réseau sont situés quelquefois à un minimum de densité électronique, quelquefois à un maximum. Le dernier cas est de toute évidence plus favorable et conduit à une interaction O. D. C. - réseau qui est le moteur de piégeage de la phase de l'O. D. C.

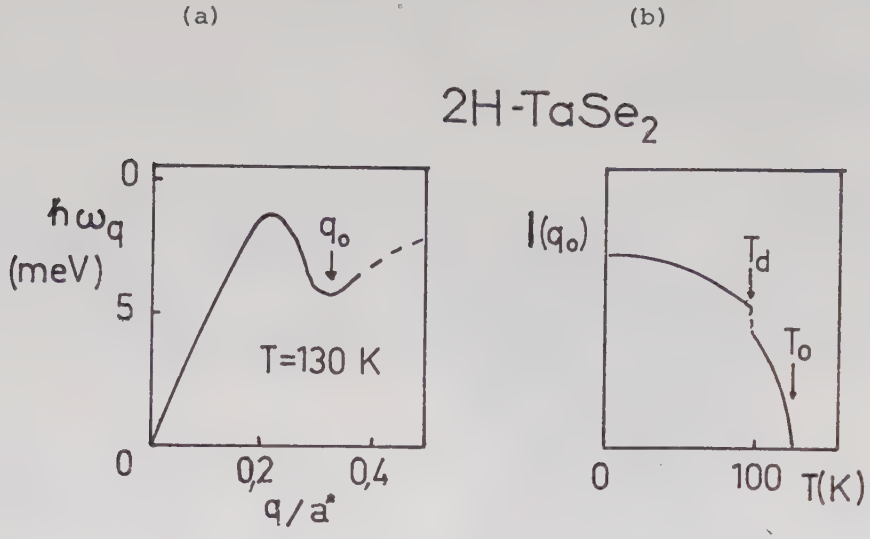



Figure 13 : Les études par diffusion de neutrons sur 2H - $TaSe_2$ ont mis en évidence le côté dynamique et statique de la formation de l'O. D. C. [38, 39].

(a) La dispersion de phonons au-dessus de la température d'apparition $T_0$ montre une anomalie de KOHN géante.

(b) Au-dessous de $T_0$ ~ 120 K on commence à observer une diffusion élastique dont l'intensité est proportionnelle à l'amplitude de déplacement des atomes. La discontinuité à $T_d$ = 90 K marque une deuxième transition de phase où l'O. D. C. devient commensurable.

Pour comprendre ces effets il est utile de considérer l'image suivante [32, 40] (figure 14). L'ion qui est situé à un minimum de densité électronique est sur une colline de potentiel. Il s'y tient à cause de forces élastiques du réseau qui tentent d'égaliser les distances interatomiques. Lorsque l'amplitude de l'O. D. C. augmente la situation devient instable et l'ion se déplace ou à droite ou à gauche. Avant cet événement l'énergie du système était indépendante de la position de l'O. D. C. par rapport au réseau, mais après, tout déplacement éventuel de l'O. D. C. coûte l'énergie nécessaire pour surmonter la barrière de potentiel. Alors la phase de l'O. D. C. est piégée.

Un tel mécanisme peut conduire à une transition de phase où l'O. D. C. devient commensurable avec le réseau (exemple la figure 9 section 1.2.3).

Les transitions de phase de ce type ont été beaucoup étudiées dans le cadre de théories phénomènologiques du genre Landau [41, 42, 43]. C'est ainsi que Mc MILLAN montra [44] que même l'O. D. C. incommensurable devrait se briser en

domaines commensurables séparés par des parois dites discommensurations. Cette image a été vérifiée dans des dichalcogénures par résonance magnétique nucléaire [45, 46] et très récemment par des images directes en microscopie électronique [47, 48].

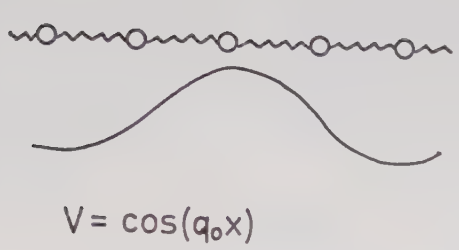



Figure 14 : La force qui conduit à la phase commensurable peut être représentée par ce simple modèle mécanique. La position de l'ion devient instable lorsque $- dV^2/dx^2 > k$, la constante élastique du réseau.

I.3.3 - Est-ce que tout est bien compris ?

Maintenant nous pouvons présenter un diagramme de phase d'un métal à O. D. C. ; il est dessiné sur la figure 15. Nous y voyons les transitions de phase qu'on peut observer normalement : on passe d'un métal avec anomalie de KOHN vers un système à O. D. C. incommensurable et puis commensurable. Nous y avons porté quelques chiffres concernant les dichalcogénures pour montrer l'ordre de grandeur des paramètres et leurs variations d'un matériau à un autre.

Cette séquence de transformations peut être observée dans plusieurs dichalcogénures métalliques. Donc l'image des O. D. C. présentée ci-dessus semble être correcte.

Les théories concernant le comportement des O. D. C. sont défaillantes surtout au niveau quantitatif. Il y a des évidences expérimentales que les modulations de charge sont trop fortes pour être traitées en faibles perturbations sinusoïdales. De ce fait d'autres mécanismes que l'abaissement d'énergie des électrons tout près du niveau de Fermi peuvent contribuer à la stabilisation de phases

de basse température.

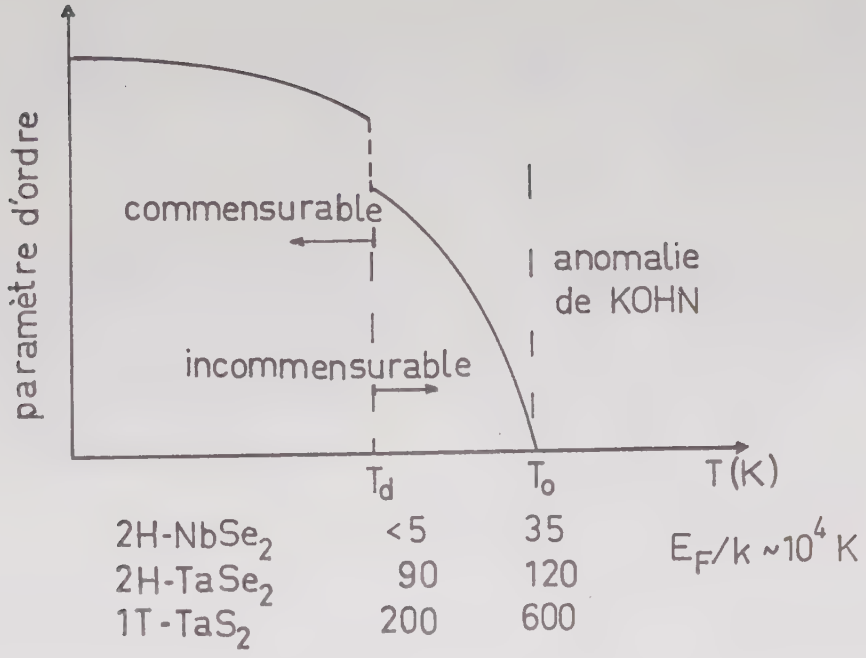



Figure 15 : Le diagramme de phase d'un métal à O. D. C. avec quelques valeurs de paramètres observés dans des dichalcogénures.

Une manifestation expérimentale de ce problème est le comportement de l'intervalle $\Delta(T)$ des excitations électroniques interdites dans l'état O. D. C. Si l'état modulé est brisé à haute température par des excitations électroniques $\Delta(T)$ suit la loi BCS connue de la théorie de la supraconductivité [49]. Donc sa valeur maximale $\Delta(0)$ devrait s'écrire :

$$\Delta(0) = 1,76\ k_B\ T_0$$

où $T_0$ est la température de l'apparition de l'O. D. C.

Cette loi est mal suivie dans les dichalcogénures, par exemple dans 2H - $TaSe_2$, $\Delta(0) \sim 25\ k_B\ T_0$ [50].

Une solution à ce problème pourrait être l'image "moléculaire" proposée par plusieurs auteurs [49, 51, 52]. Elle consiste à décrire la phase commensurable des O.D. C. à basse température comme un rassemblement d'unités ou la distorsion a été stabilisée par un gain d'énergie localisé, en analogie avec une

liaison chimique. Mc MILLAN a développé ce modèle en détail en supposant que à haute température la structure ordonnée de ces unités est brisée à cause de leur vibration interne, par des phonons. Ainsi il arrive à mieux rendre compte des observations de l'intensité des O. D. C. dans 2H - $TaSe_2$ [49]. Ce point est intéressant en ce qui concerne les défauts : plus la stabilisation de l'O. D. C. est locale moins génante pour elle sera la diffusion des électrons de conduction par les défauts.

Une dernière remarque sur les transitions de phase : on pourrait penser que la basse dimensionalité se manifeste sur le comportement thermodynamique. Il est connu que les fluctuations critiques sont fortes dans les systèmes à très forte anisotropie, dans un cas unidimensionnel idéal ces fluctuations peuvent empêcher tout ordre à longue distance [53]. Dans les dichalcogénures les interactions transversales ne semblent pas être décisives pour l'achevement des transitions, au contraire de ce qu'on pense dans le cas de conducteurs quasi-unidimensionnels [33].

I.3.4 - O. D. C. et les défauts du réseau atomique ; défauts de phase de l'O. D. C. ?

Le problème final dans la compréhension des phénomènes liés aux ondes de densité de charge est l'inévitable existence des défauts cristallins dans les matériaux réels qu'on étudie. Les études des défauts ponctuels (atomiques, moléculaires) dans les divers systèmes à O. D. C. ont clairement mis en évidence les deux effets suivants :

1) Les températures critiques des transitions de phase diminuent jusqu'à la suppression de transitions bien définies [54, 55, 56].

2) Un changement de remplissage de la bande de conduction qui produit un changement de périodicité de l'O. D. C. [4, 56], voir exemple sur la page 14. Il s'agit d'un effet sur la densité électronique moyenne dans la phase métallique.

En ce qui concerne le premier point deux explications théoriques ont été avancées :

i) La diminution du temps de relaxation des électrons de conduction à cause de la diffusion par les défauts. Cela ferait diminuer la susceptibilité $\chi_q^0$ (2 $k_F$). Ainsi la température d'apparition de l'O. D. C. décroitrait [57, 58] ;

ii) L'introduction du désordre statique dans l'O. D. C. par l'intermédiaire des oscillations de charge autour des défauts [44, 59, 60]. Cela se comprend car l'oscillation de FRIEDEL bien connue de métaux classiques est renforcée à cause de la grande susceptibilité des électrons : la réponse à une perturbation ponctuelle est forte à 2 $k_F$; on trouve autour d'un défaut un morceau d'onde de densité de charge. Les positions des défauts étant aléatoires, ces morceaux

ne permettent pas de cohérence de longue portée.

Les deux mécanismes conduisent à des images assez différentes de l'O. D. C. en présence de défauts. Dans le premier cas on s'attend à voir l'amplitude des modulations de charge diminuer uniformément. Dans le second cas, on devrait voir des fluctuations statiques qui empêchent d'achever les transitions. Cela nécessite des défauts de phase dans l'O. D. C. pour faire le raccord entre les grains.

Il est naturel de penser que les défauts de l'O. D. C. qui font le raccord sont les mêmes qui existent dynamiquement lors des transitions de phase. Ce sont probablement des déphasages dans l'O. D. C. : peut être même en forme de discommensurations. L'étude expérimentale de ces défauts de l'O. D. C. vient de commencer depuis les premières observations directes [47, 48] mais leur relation avec les défauts cristallins n'est pas claire du tout.

Quels sont les effets prépondérants des défauts sur les O. D. C. dans les dichalcogénures ? Ce problème sera examiné en détail dans le chapitre III mais déjà ici nous pouvons révéler que le désordre statique joue un rôle très important.

## I.4 - CONCLUSION

Cette ouverture vers le domaine des dichalcogénures métalliques et leurs propriétés physiques passionnantes commença par une présentation des structures cristallines. Les plans d'atomes métalliques qui se développent entre deux couches de métalloïde forment des unités structurales assez indépendantes avec faibles interactions d'une lamelle à l'autre. Ceci conduit à des propriétés physiques quasi-bidimensionnelles et fait de ces matériaux de bonnes structures d'accueil pour la chimie d'intercalation.

La présentation des structures électroniques suivit les lignes historiques. Vers la fin des années soixante on était prêt à comprendre comment une bande étroite (1...3 eV) de conduction d'origine d se forme entre les bandes liantes et anti-liantes d'origine s - p qui assurent la cohésion dans les feuillets. Cependant certaines anomalies des propriétés métalliques suggéraient un schéma plus complexe.

Cinq ans plus tard, des études plus détaillées permettaient de trouver la solution : ces métaux bidimensionnels forment des ondes de densité de charge. Cet état fondamental qui rivalise avec la "mer de Fermi" uniforme avait été prévu par des théoriciens et déjà observé dans des composés quasi-unidimensionnels [61]. Les mécanismes de la stabilisation de cet état, les diverses transitions de phase qu'on rencontre et les effets possibles dus aux défauts faisaient l'objet

de la dernière partie de ce chapitre.

Cette introduction avait comme but de présenter les dichalcogénures métalliques "bidimensionnels" et les ondes de densité de charge qui gouvernent pour une bonne partie les propriétés physiques de ces matériaux. Dans la suite je vais examiner en détail l'évidence structurale des O. D. C. aussi bien que les effets de l'O. D. C. sur le transport électronique et sur la supraconductivité. Cela sera fait surtout en fonction de la concentration des défauts d'irradiation dont je vais parler dans le chapitre suivant.

# II - LES DEFAUTS D'IRRADIATION

Il est facile de créer du désordre dans un solide cristallin par irradiation avec des particules énergétiques comme des électrons ou des neutrons de quelques MeV d'énergie. Dans les collisions de telles particules avec les atomes du solide, l'énergie transmise excède largement les forces qui maintiennent les atomes, donc ceux-ci peuvent être éjectés loin de leurs sites primitifs pour produire des défauts interstitiels et des lacunes.

Pour pouvoir parler avec précision du désordre ainsi créé il est indispensable de connaître le nombre d'atomes déplacés. Celui-ci dépend de l'énergie des particules d'irradiation et de la structure de la cible cristalline. Enfin, pour préciser mieux la nature des défauts qui sont le produit final de ce processus, il faut connaître leurs configurations, leur stabilité thermodynamique aussi bien que les réactions qu'ils peuvent produire avec les autres défauts (impuretés, dislocations, etc...).

La tâche n'est pas du tout simple et même dans les métaux classiques il a fallu des dizaines d'années de travail pour préciser ce que sont les défauts d'irradiation [62] . Dans ce chapitre je présente les résultats qui nous ont permis de comprendre un peu quels défauts sont produits par irradiation dans les dichalcogénures lamellaires et en quelles concentrations.

## II.1 - PRODUCTION DES DEFAUTS ET ESTIMATION DU NOMBRE D'ATOMES DEPLACES

Les échantillons de dichalcogénures que nous avons étudiés ont été irradiés avec des électrons d'énergie allant de quelques centaines de keV à quelques MeV. Le but de cette section est d'examiner les processus de collision des électrons avec le matériau de façon à déterminer les sections efficaces de collision, les énergies de seuil de déplacement et avoir ainsi une idée quantitative de l'endommagement produit.

Lors d'une collision élastique un électron rapide ($\sim$ 1 MeV) peut transférer à un atome une énergie allant jusqu'à quelques centaines de eV. De telles énergies sont suffisantes pour déplacer des atomes, créant ainsi des défauts ponctuels.

Outre les collisions élastiques une particule chargée perd aussi son

énergie par excitation électronique. Un électron de 1 MeV perd typiquement 1 keV/ $\mu$m de cette façon. Dans les métaux, les semimétaux et les semiconducteurs il ne semble pas que ce processus crée un endommagement permanent [62]. Il nous suffit de tenir compte des déplacements atomiques pour calculer les concentrations de défauts.

Les collisions élastiques des électrons avec les noyaux peuvent être traitées comme un problème à deux particules, la section efficace est donnée par la formule de MOTT [63] qui contient les corrections relativistes et quantiques à la formule classique de RUTHERFORD.

Or il faut une certaine énergie pour déplacer un noyau de façon permanente de son site dans un cristal. Pour tenir compte de ce fait on introduit l'énergie de seuil de déplacement : lorsque l'énergie transférée dans une direction donnée est plus grande que l'énergie de seuil $E_d$ dans cette direction le noyau quitte son site, on forme un défaut de Frenkel. En pratique l'énergie de seuil est souvent déterminée avec un polycristal. Toutes les directions cristallographiques donnent une contribution et on trouve une énergie de seuil apparente, moyennée en direction (modèle à une marche [64]). Le seuil apparaît alors comme un paramètre phénoménologique permettant l'ajustement de la courbe de production expérimentale avec une courbe théorique.

Les électrons de quelques MeV transfèrent aux atomes déplacés assez d'énergie pour qu'eux mêmes puissent produire des déplacements secondaires. Dans un solide monoatomique on sait traiter de telles collisions [65, 66] et trouver le nombre n de déplacements produits.

Par définition du seuil, ce nombre est nul aux énergie transférées E inférieures à $E_d$. De $E_d$ à 2 $E_d$ on déplace un seul atome. A partir de 2 $E_d$ il y a assez d'énergie pour en déplacer deux. En fait, ce raisonnement simple peut être itéré [67] ; lorsque les n atomes déplacés ont chacun l'énergie 2 $E_d$ la cascade s'arrête et la conservation d'énergie donne le nombre total de déplacements :

$$n = \frac{E}{2\ E_d} \ . \qquad \text{(II.1)}$$

Ce résultat de KINCHIN et PEASE [67] n'est que peu modifié par des considérations théoriques plus complètes ; le nombre n est multiplié par un facteur de 0,75 .... 1 [65, 66].

Dans un composé le problème est moins simple parce que les collisions secondaires mettent en jeu différents types d'atomes. Ce n'est que très récemment que LESUEUR a déterminé le nombre de déplacements dans les cascades dans un solide polyatomique [68]. Il donne la solution numérique pour le nombre $n_{ij}$ de déplacements <u>secondaires</u> des atomes j par un primaire i d'énergie $E_i$. Pour des composés diatomiques près des énergies de seuil $E_{d,j}$ ($2\ E_{d,j} < E_i < 20\ E_{d,j}$) nous pouvons l'écrire sous une forme linéaire (annexe I)

$$n_{ii} = \mu_{ii} \ (E/2\ E_{d,i} - 1\ )$$

$$n_{ij} = \mu_{ij} \ (\lambda E/E_{d,j} - 1) \quad \lambda = \frac{4\ M_i\ M_j}{(M_i + M_j)^2} \qquad \text{(II.2)}$$

Ici $E_{d,j}$ est l'énergie de seuil apparente des atomes j et $\lambda$ tient compte du transfert d'énergie entre les différents atomes.

Cette forme nous permet d'utiliser les résultats tabulés dans les rapports de OEN [69] pour calculer le nombre $n_{i,j}$ en fonction de l'énergie des électrons incidents. Dans les mêmes tableaux nous trouvons le nombre de déplacements primaires. Alors nous pouvons calculer la section efficace de déplacements $\sigma_{d,j}$ ($E_{el}$, $E_{d,j}$). Nous en tirons les taux de production de déplacements dans un flux $\varphi$ de particules :

$$\frac{d(n_j)}{dt} = \sigma_{d,j} \varphi \cdot \qquad \text{(II.3)}$$

Les énergies de seuil doivent être déterminées expérimentalement. De telles expériences ont été effectuées dans notre laboratoire sur divers composés en utilisant le formalisme présenté ci-dessus, et les calculs de LESUEUR [68] pour les cascades dans des solides polyatomiques. Ces résultats ont été rassemblés sous forme d'un article qui est présenté dans l'annexe I. On peut y trouver les détails du calcul aussi bien que les expériences effectuées sur 1T - $TaS_2$ et sur le composé voisin $TaS_3$.

La connaissance des énergies de seuil nous permet d'estimer le taux de production des défauts, c'est-à-dire le facteur de proportionnalité (section efficace) entre le flux d'électrons et le nombre d'atomes déplacés. La figure 16 donne un exemple concernant 1T - $TaS_2$.

A une température suffisamment basse les atomes déplacés ne migrent pas, ils restent sous forme de défauts primaires simples. Aux températures plus élevées les défauts deviennent mobiles. Ils peuvent réagir entre eux et avec les autres imperfections cristallines toujours présentes. Les possibilités de former des défauts complexes sont a priori nombreuses dans les corps comme les dichalcogénures. Notre connaissance de ces matériaux n'est pas suffisante pour pouvoir parler avec précision de la cristallographie des défauts ponctuels ou des défauts secondaires. Nous avons pourtant rassemblé plusieurs résultats qui permettent d'avoir des idées raisonnables sur l'évolution de la population des défauts ainsi que leur localisation. Les expériences sont décrites ci-après.

## II.2 - QUELS DEFAUTS, A QUELLE TEMPERATURE, EN QUELLE CONCENTRATION ?

Dans une cible cristalline diatomique on s'attend à quatre types de défauts primaires, des interstitiels et des lacunes dans chacun des sous-réseaux. Lors d'une excitation thermique ces défauts peuvent devenir mobiles et se rencontrer pour se recombiner ou pour former des amas. On peut penser que cela conduit

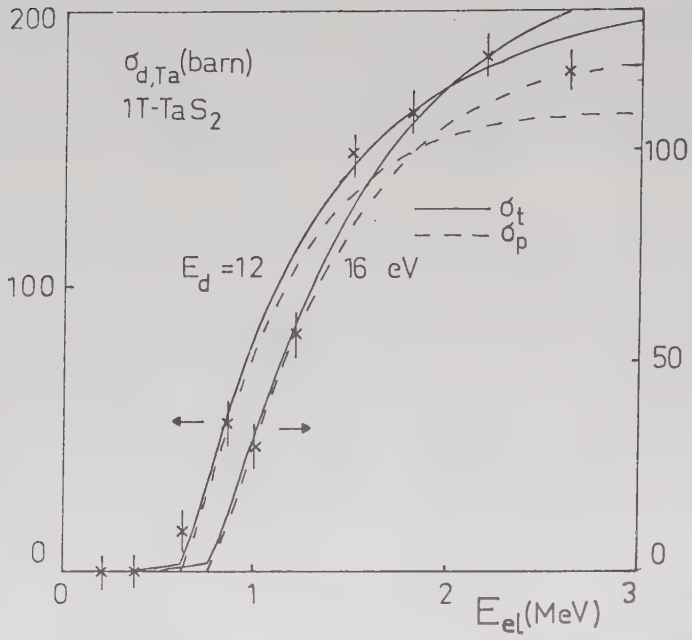



Figure 16 - Section efficace de production de déplacements atomiques dans 1T - $TaS_2$. Elle a été calculée pour différentes valeurs de seuil de déplacement pour pouvoir comparer avec les valeurs mesurées marquées en points.

à une situation beaucoup plus compliquée que par exemple celle des éléments métalliques où on observe déjà plusieurs types de défauts secondaires [ 62 ].

Pourtant un choix judicieux de l'énergie des électrons qui produisent les défauts, de la température d'irradiation et des mesures physiques spécifiques à un certain type de défaut peut rendre la tâche plus simple.

C'est ainsi que nous avons procédé dans l'étude d'irradiation des dichalcogénures. De plus, en comparant les résultats obtenus sur les différents $MX_2$ entre-eux on arrive à des conclusions assez éclairantes en ce qui concerne la configuration des défauts.

Je veux surtout mettre l'accent sur les points suivants :

II.2.1. Les défauts dans le réseau métalloïde sont instables aux températures élevées

Ceci a été démontré par l'expérience d'irradiation de 1T - $TaS_2$ à basse température (4 K) aux électrons de faible énergie (voir annexe I pour les détails). De tels électrons ne déplacent que des atomes de soufre et l'endommagement observé par une diminution de résistivité disparaît aux températures au-dessus de $\sim$10 K.

L'interprétation que nous avons avancée est que l'interstitiel de soufre se trouve très rapidement dans la lacune de Van der Waals où il peut migrer, rencontrer des lacunes du réseau soufre et se recombiner. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée dans tous les composés mais a priori on pourrait attendre le même comportement car la haute mobilité des atomes, même de molécules, dans l'espace

interfeuillet permet l'intercalation dans tous ces corps.

II.2.2. Certains défauts du réseau métal sont stables jusqu'aux températures de 300 - 400 K

Dans toutes nos expériences d'irradiation sur tous les composés nous avons vu qu'il n'y a jamais de revenu complet de l'endommagement par un recuit à la température ordinaire même pas à 370 K dans le cas de 1T - $TaS_2$. Ainsi, si notre première proposition est valable, il s'agit d'une action des défauts dans le sous-réseau d'atomes de métal. Le fait que les lacunes et les interstitiels du métal ne se recombinent pas est compréhensible du point de vue structural. La migration d'un interstitiel entre les couches $MX_2$ peut être très facile mais pour qu'une recombinaison puisse avoir lieu l'interstitiel doit traverser la couche d'atomes de soufre. Donc on s'attend à ce que les défauts stables soient des paires de Frenkel dans le réseau du métal.

II.2.3. La concentration mesurée des interstitiels métalliques correspond au nombre estimé

La susceptibilité magnétique de $VSe_2$ présente en général une contribution en loi de Curie, proportionnelle aux basses températures à 1/T. Selon l'opinion de plusieurs auteurs [70 ... 77] une telle susceptibilité est due à une faible concentration (quelque $10^{-3}$) d'atomes de V magnétiques en position interstitielle entre les couches de $VSe_2$, voir figure 17.

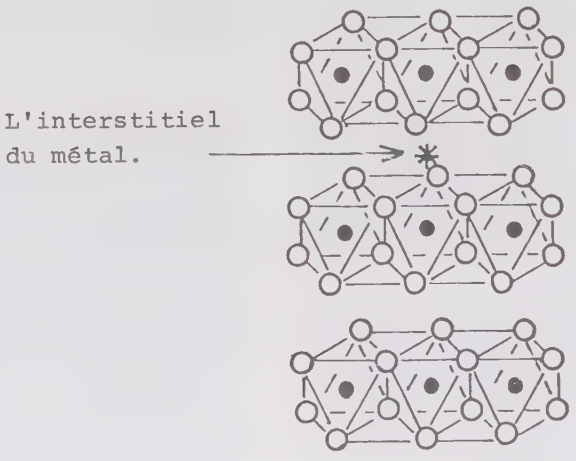



Figure 17 - L'interstitiel du métal entre les feuillets $MX_2$ dans la structure 1T. Ce défaut est un porteur de moment magnétique dans $VSe_2$. La symétrie locale des sites inter feuillet est également octaédrique dans les composés à structure 2H.

Il nous a paru bien probable qu'en irradiant on puisse produire des défauts avec des propriétés magnétiques analogues. La mesure de susceptibilité de $VSe_2$ irradié montre qu'effectivement c'est le cas. Les détails de cette

expérience sont présentés dans l'annexe II.

La susceptibilité des moments magnétiques sans interaction est donnée par

$$\chi_{Curie} = \frac{N \mu_{eff}^2}{3 k T} \qquad (II.4)$$

Cela nous permet d'accéder au nombre de défauts N (exprimé par exemple en fraction atomique) lorsque le moment effectif par défaut, $\mu_{eff}$ est connu. La valeur du moment effectif qui donne le meilleur accord avec une série de résultats sur $V_{1+x}Se_2$, où X va jusqu'à 0,1 est de 2,5 magnétons de Bohr [72]. En prenant cette valeur nous pouvons établir la relation entre la dose d'électrons et le nombre de défauts stables observé à température ordinaire. Ainsi on trouve qu'une dose de 6,5 x $10^{19}$ el/$cm^2$ (2,5 MeV) donne une concentration en défauts de 1 % fraction atomique (nombre d'interstitiels magnétiques / nombre de sites V dans les couches).

Il est très intéressant de comparer ce résultat avec les estimations théoriques discutées dans la section II.1. Nous n'avons pas effectué une mesure de l'énergie de seuil de déplacement pour V dans le $VSe_2$ mais on peut raisonnablement l'estimer en prenant la même valeur que dans 1T - $TaS_2$ ou $TaS_3$ (annexe I). Donc supposant que l'énergie de seuil des atomes V vaut 16 eV nous pouvons calculer le nombre d'atomes déplacés au cours de l'irradiation : le résultat est qu'il faut une dose de 6,25.$10^{19}$ el/$cm^2$ (2,5 MeV) pour déplacer 1 % d'atomes de vanadium. Ce chiffre est très proche de celui qu'on a trouvé en mesurant la concentration des défauts magnétiques. Le bon accord nous rassure sur la précision de la fraction d'atomes déplacés estimée par les moyens à notre portée.

II.2.4. Il n'y a pas d'évidence pour la formation des amas de défauts

Ici nous prenons appui sur les expériences de susceptibilité dans $VSe_2$ irradié. Si des amas d'interstitiels porteurs d'un moment se formaient on s'attendrait à voir une déviation à la loi de Curie à cause des interactions magnétiques. Plus précisément on sait qu'entre les interstitiels situés en position de 3ème voisin, il y a un couplage antiferromagnétique car dans $V_5Se_8$, où 25 % de sites interfeuillet de $VSe_2$ ont été remplis, l'ordre antiferromagnétique s'établit au-dessous de 25 K [75], figure 18. Dans le $VSe_2$ irradié il n'y a qu'une petite déviation à la loi de Curie au-dessous de 20 K mais celle-ci peut être expliquée par la fraction de paires couplées (plus près que 3ème voisin) dues à la distribution aléatoire des défauts, figure 18. Donc, il semble qu'au moins dans $VSe_2$ les interstitiels V sont bien les défauts ponctuels de la figure 17.

En ce qui concerne les lacunes nos expériences ne permettent pas d'exclure la formation d'amas aux hautes températures. On peut dire tout de même que par microscopie électronique nous n'avons pas réussi à voir la formation du moindre amas, voir figure 19. Si ces amas sont très petits il est possible que nos conditions d'observation n'aient pas été idéales.

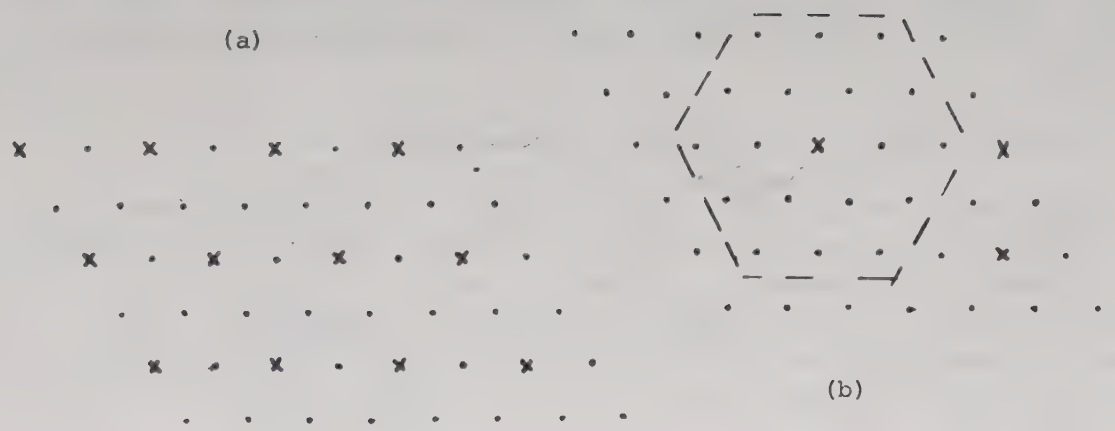



Figure 18 - Les interstitiels entre les feuillets ont un couplage antiferromagnétique lorsqu'ils sont en position de 3ème voisin, comme dans $V_5Se_8$ [75] (a). Dans le cas d'une distribution aléatoire la concentration des défauts isolés jusqu'au 3ème voisin est $C(1-C)^{18}$ où C est la concentration moyenne (b).

Ce n'est pas très courant qu'on observe des défauts ponctuels qui ne condensent pas dans des amas aux températures élevées. Une explication peut quand même être avancée. Rappelons nous que dans un matériau où on trouve des ondes de densité de charge les interactions entre les défauts sont oscillantes et de longue portée [44]. Les défauts préfèrent la situation ou leurs morceaux de l'O.D.C. (les oscillations de Friedel) sont en phase. Donc il se peut que la migration

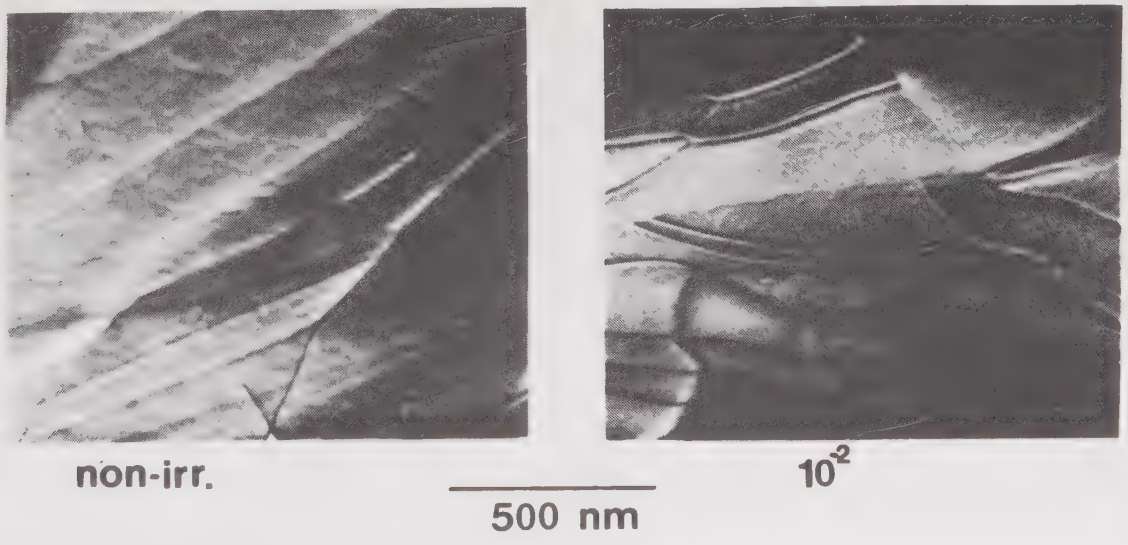



Figure 19 - Les images en fond noir (g = [102] *) de 1T - $TaS_2$ pur et irradié ($10^{-2}$ dpTa) sont très semblables, on ne voit pas de défauts d'irradiation. Dans les deux cas l'échantillon a été incliné $\sim$ 45° par rapport au plan basal pour essayer de rendre plus visibles les déformations le long de l'axe C.

des défauts ne mène pas à la formation d'amas denses mais plutôt à quelque chose qui paraît comme une structure ordonnée avec des distances considérables entre les défauts.

## II.3. LES DEFAUTS RAPPROCHENT LES FEUILLETS DANS $VSe_2$ ET 1T - Ta $S_2$

La mesure des paramètres cristallins est un moyen traditionnel pour étudier la perturbation due aux défauts dans la forme de distorsion du réseau. Nous avons effectué des mesures de paramètres dans 1T - $VSe_2$ et 1T - $TaS_2$ irradiés. Elles ont montré que les défauts d'irradiation ont tendance à diminuer la distance moyenne entre les feuillets $MX_2$ (annexes II et III). Cela a été observé aussi dans le $V_{1+x}$ $Se_2$ contenant des interstitiels entre les feuillets [ 72 ] (figure 20).

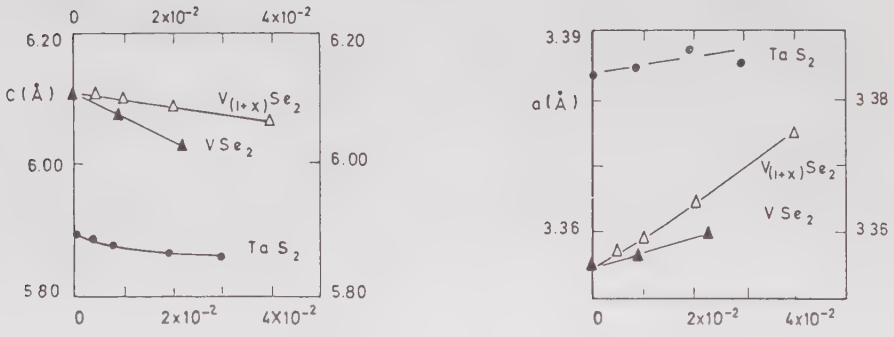



Figure 20 - La diminution du paramètre c est plus forte dans 1T - $VSe_2$ irradié que dans 1T - $V_{1+x}$ $Se_2$ qui ne contient pas de lacunes dans le réseau V. La variation des paramètres de 1T - $TaS_2$ au cours d'irradiation est analogue à celle observée pour 1T - $VSe_2$.

Une comparaison détaillée entre $VSe_2$ irradié et $V_{1+x}$ $Se_2$ permet d'estimer les volumes de relaxation des interstitiels et des lacunes. En supposant qu'il n'y a pas de défauts métalloïdes et que le $V_{1+x}$ $Se_2$ ne contient que des interstitiels nous avons (par défaut)

$$\text{pour } VSe_2 \text{ irradié} \quad \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta c}{c} + \frac{2\Delta a}{a} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{int} + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{lac}$$

$$\text{pour } V_{1+x}\ Se_2 \qquad \frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{int} \qquad \text{(II.6)}$$

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Tableau II.1 - Volumes de relaxation des interstitiels et des lacunes et volume de formation de paires de Frenkel.

| | 1T - $VSe_2$ | 1T - $TaS_2$ |
|---|---|---|
| $\frac{\Delta V}{V}_{int}$ | 0,14 | - |
| + $\frac{\Delta V}{V}_{lac}$ | -0,54 | - |
| Volume de formation de paires de Frenkel | -0,4 | - 0,2 |

La relaxation considérable liée à la lacune (dans notre hypothèse) suggère que ce défaut est une forte perturbation locale. Cette idée sera confirmée par les résultats des chapitres suivants.

Les défauts intercalaires, les interstitiels entre les feuillets, se manifestent aussi clairement grâce aux propriétés mécaniques macroscopiques qu'ils confèrent aux échantillons irradiés. Ceux-ci sont très difficiles à cliver contrairement aux cristaux purs dont les feuillets peuvent être séparés avec peu d'effort. Néanmoins, cette liaison interfeuillet due aux défauts n'est pas nécessairement la seule force qui fait diminuer le paramètre c. Il se peut que la hauteur des sandwichs $MX_2$, liée à l'élongation trigonale des octaèdres, diminue (voir annexe II). Pour trancher entre ces deux mécanismes, il faudrait déterminer la structure du matériau irradié en détail.

## II.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre j'ai voulu montrer que les mécanismes de création des défauts par irradiation sont suffisamment bien connus pour nos buts. Nos calculs des taux de production de défauts ont été reliés à l'expérience par des mesures de taux d'endommagement aussi bien que par une mesure de concentration en défauts magnétiques. Bien que fragmentaires, nos expériences ont pu dégager certains points importants : l'instabilité des défauts du réseau métalloïde, une bonne stabilité des défauts du réseau métal même sous forme de défauts ponctuels. Il ne faut pas oublier que ces hypothèses n'ont pas été vérifiées pour chacun des matériaux que nous avons étudiés. Néanmoins, nous pensons que le comportement cristallographique des défauts peut être très semblable dans tous les cas. Ainsi, dans la suite, je parlerai des concentrations en défauts, mesurées en fraction atomique d'atomes de métal déplacés. Ce chiffre devrait donner une bonne estimation de la concentration de paires de Frenkel dans le réseau métal.

Il reste beaucoup à faire pour détailler la cristallographie des défauts mais cet aspect est loin d'être l'intérêt principal de cette étude. En profitant de la connaissance recueillie dans ce chapitre nous pourrons attaquer avec plus

d'assurance les problèmes centraux : l'effet des défauts sur les ondes de densité de charge, sur le transport électronique et sur la supraconductivité.

# III - LES ONDES DE DENSITE DE CHARGE EN PRESENCE DE DEFAUTS

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre concernent le comportement des Ondes de Densité de Charge dans les matériaux contenant des défauts d'irradiation. La diminution des températures critiques de transitions de phase sera étudiée à partir de mesures de propriétés de transport ou de susceptibilité magnétique. Ces observations macroscopiques s'appliquent pour évaluer l'effet des défauts moyenné dans le volume de l'échantillon.

Par contre l'étude de la diffraction électronique nous a permis une approche plus microscopique. En particulier nous allons voir que les O.D.C. peuvent exister même lorsque leurs transitions de phase ne sont plus observables sur les propriétés macroscopiques. D'autre part l'élargissement des taches de surstructure mettra en évidence l'obstacle que représentent les défauts d'irradiation pour le développement de l'ordre à grande distance des O.D.C.

Ceci sera démontré encore plus clairement par les images directes des O.D.C. de 1T-$TaS_2$. Elles ont été obtenues dans le microscope électronique en utilisant les réflexions associées aux O.D.C. Les domaines et les défauts de phase de l'O.D.C. résolus sur ces images montrent que dans ce composé, la perturbation due aux défauts n'est pas du tout homogène à l'échelle microscopique.

Il sera mis en évidence que la force des défauts varie avec l'intensité des O.D.C. d'un matériau à l'autre. Ce résultat sera confronté avec les théories existantes pour voir quels sont les mécanismes prépondérants de l'action des défauts sur l'O.D.C.

## III.1 - LA DIMINUTION DES TEMPERATURES CRITIQUES ; LES PREMIERS EFFETS DES DEFAUTS

A cause de l'origine électronique des O.D.C., toutes les mesures concernant le comportement des électrons de conduction peuvent être utilisées pour la détection des transitions de phase des O.D.C. La naissance d'une bande interdite dans les excitations sur une portion de la surface de Fermi originale fait diminuer la densité d'états $n(\varepsilon_F)$ [33], c'est-à-dire le nombre des électrons facilement excitables.

Sur la figure 21 on peut voir en quelques exemples comment les transitions liées aux O.D.C. peuvent se manifester sur la résistivité ($\rho$), sur l'effet

Hall ($R_H$) ou sur la susceptibilité magnétique ($\chi$) de nos composés.

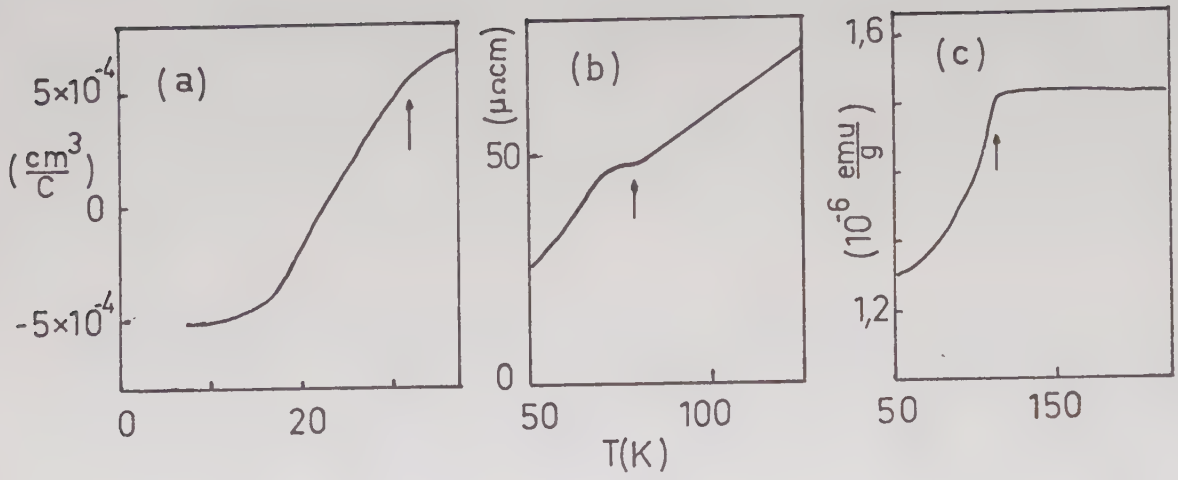



Figure 21 - Quelques exemples de l'apparition des O.D.C. dans les propriétés macroscopiques. (a) L'effet Hall de 2H-$NbSe_2$. (b) La résistivité de 2H-$TaS_2$ et (c) la susceptibilité magnétique de $VSe_2$.

Nous avons utilisé ce type de mesures physiques pour observer l'effet des défauts d'irradiation sur les O.D.C. Les variations des températures critiques des transitions de phase dans divers composés pour des faibles concentrations en défauts (jusqu'à quelques $10^{-3}$) ont été rassemblées dans le tableau III.1.

Ce tableau est divisé en deux parties. Dans la partie supérieure on peut voir l'effet des défauts sur la température d'apparition des O.D.C. $T_o$ ; en dessous leur action sur les transitions liées au changement de la configuration des O.D.C. déjà existantes a été reportée. Dans cette deuxième partie les résultats concernent surtout 1T-$TaS_2$ dont les O.D.C. deviennent commensurables en deux étapes [4, 76, 77]. Quelques chiffres concernant l'effet des impuretés sur les diverses transitions ont été rappelés pour comparaison. La lecture de ce tableau révèle des corrélations intéressantes qui seront détaillées ci-dessous.

Tableau III.1 - Variation des températures critiques des transitions de phase des O.D.C. avec défauts d'irradiation en faible concentration ($\sim 10^{-3}$)

| | Composé | $T_{cr}$(K) | $-\frac{dT_{cr}}{dc}$ (K/%) | Méthode, réf. |
|---|---|---|---|---|
| Apparition $T_o$ | 2H-$NbSe_2$ irr | 30...35 | 110 ± 20 | $R_H$ |
| | 2H-$Fe_xNbSe_2$ | " | 50 | ρ [78] |
| | 2H-$TaS_2$ irr | 75 | 25 ± 5 | ρ |
| | 1T-$VSe_2$ irr | 100 | 20 ± 10 | χ, ρ |
| | 1T-$V_{1-x}Fe_xSe_2$ | " | 15 | χ [79] |
| | 1T-$TaS_2$ irr | ∿ 600 [56] | < 20 | diffraction (plusieurs % de défauts) |
| | 1T-$Ta_{1-x}Ti_xS_2$ | " | 3 | χ [56] |
| Mise en ordre $T_d$ | 1T-$TaS_2$ irr | 350 | 150 ± 10 | ρ |
| | 1T-$Ta_{1-x}Fe_xS_2$ | " | 30 | ρ [80] |
| | 1T-$Ta_{1-x}Ti_xS_2$ | " | 10 | χ, ρ [56] |
| | 1T-$TaS_2$ irr | ∿ 200 | 10 000 | ρ |
| | 1T-$Ta_{1-x}Ti_xS_2$ | " | 500 | χ, ρ [56] |
| | $TaS_3$ irr (1D) | 160 | 120 | ρ [81] |

i) $dT_o/dc$ diminue lorsque $T_o$ augmente

Ceci est démontré par les chiffres concernant le 2H-$NbSe_2$, le 2H-$TaS_2$ et le 1T-$VSe_2$. Dans la section III.3 je vais entrer plus en détail dans le problème de variation de $T_o$ avec les défauts.

ii) $dT_{cr}/dc$ est très grand pour les transitions liées à une mise en ordre

La transition vers la phase commensurable de 1T-$TaS_2$ (à ∿ 200 K) se déplace par 10 000 K/% pour des concentrations en défauts de l'ordre de $10^{-5}$ dpTa. Cette valeur est nettement supérieure à celles observées dans les conducteurs quasi-unidimensionnels [82] représentés par $TaS_3$ sur le tableau. Dans les systèmes unidimensionnels une grande sensibilité de l'ordre tridimensionnel à la présence de défauts est due aux faibles couplages transversaux. Dans le 1T-$TaS_2$ qui est le plus bidimensionnel des dichalcogénures l'ordre entre les couches est encore plus fragile (annexe V).

iii) Les défauts d'irradiation sont de fortes perturbations

La diminution des températures critiques est, sans exception, plus rapide pour le composé irradié que pour le même matériau contenant des impuretés. Seul le dopage par du fer permet d'obtenir des effets comparables à l'irradiation.

Dans le $V_{1+x}Se_2$ non stoechiométrique la température $T_o$ n'est guère sensible aux interstitiels entre les feuillets [72]. Ceci démontre l'importance de défauts lacunaires pour la diminution de $T_o$ (voir annexe II).

A l'échelle macroscopique et pour des faibles concentrations en défauts le premier effet des défauts est de diminuer les températures critiques des transitions de phase liées aux O.D.C. Mais que se passe-t-il lorsque la concentration en défauts augmente ? Les températures de transition diminueront-elles jusqu'au zéro absolu et l'intensité des O.D.C. sera-t-elle annulée ?

## III.2 - AU-DELA DE FAIBLES CONCENTRATIONS EN DEFAUTS

### III.2.1 - Les transitions disparaissent, les O.D.C. restent

Sur la figure 22 on peut voir des mesures de résistivité sur 1T-$TaS_2$ et 1T-$VSe_2$ et on peut constater que les transitions ont disparu avant que la température de transition soit descendue au zéro. Pourtant les courbes indiquent qu'il y reste des variations graduelles en température ; donc on ne retrouve pas l'état métallique qui devrait exister en l'absence des O.D.C.

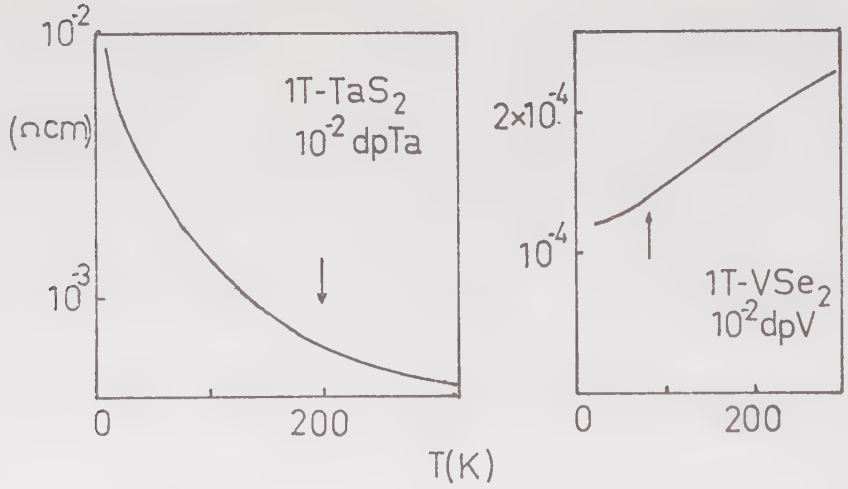



Figure 22 - Courbes de résistivité de 1T-$TaS_2$ et 1T-$VSe_2$ irradié où on ne voit plus de transitions nettes. Pourtant les transitions devraient encore se trouver aux positions indiquées par les flèches si on extrapole avec les vitesses de déplacement $dT_{cr}/dc$ du tableau III.1.

Une expérience à l'échelle plus microscopique s'impose donc pour étudier l'état de ces solides où les forces qui pilotent les O.D.C. sont perturbées par les défauts. Nous l'avons faite sur plusieurs composés par diffraction électronique. Dans l'annexe IV les expériences sur 1T-$TaS_2$ et $TaS_3$ sont présentées.

Sur la figure 23 on voit les résultats concernant 1T-$VSe_2$ et 2H-$TaS_2$.

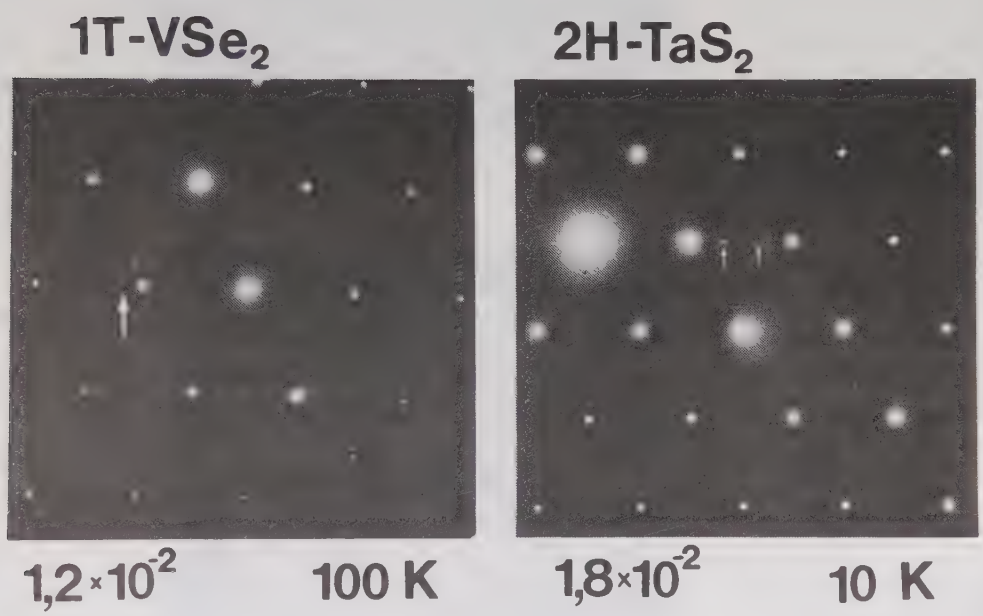



Figure 23 - Diagrammes de diffraction de 1T-$VSe_2$ et 2H-$TaS_2$ irradiés. On peut toujours observer des taches de surstructure bien que les transitions nettes aient disparu des propriétés macroscopiques. (La photo sur 2H-$TaS_2$ a été obtenue en collaboration avec M. Ayroles, Laboratoire d'Optique Electronique, Toulouse)

De ces expériences on peut conclure que malgré la suppression des transitions de phases macroscopiques, l'intensité des O.D.C. n'est pas nulle. Les modulations de réseau dues aux O.D.C. existent toujours mais elles ont perdu leur cohérence.

On se demande comment ce résultat peut être en accord avec les observations macroscopiques par exemple sur 1T-$VSe_2$, car la transition correspondant à l'apparition des O.D.C. a disparue. Il faut penser que ce sont ces morceaux de l'O.D.C. piégés aux défauts qui maintenant existent même au-dessus des températures originales d'apparition.

A plus basses températures les positions aléatoires de ces sources de l'O.D.C. empêchent la mise en ordre et les transitions de phases macroscopiques

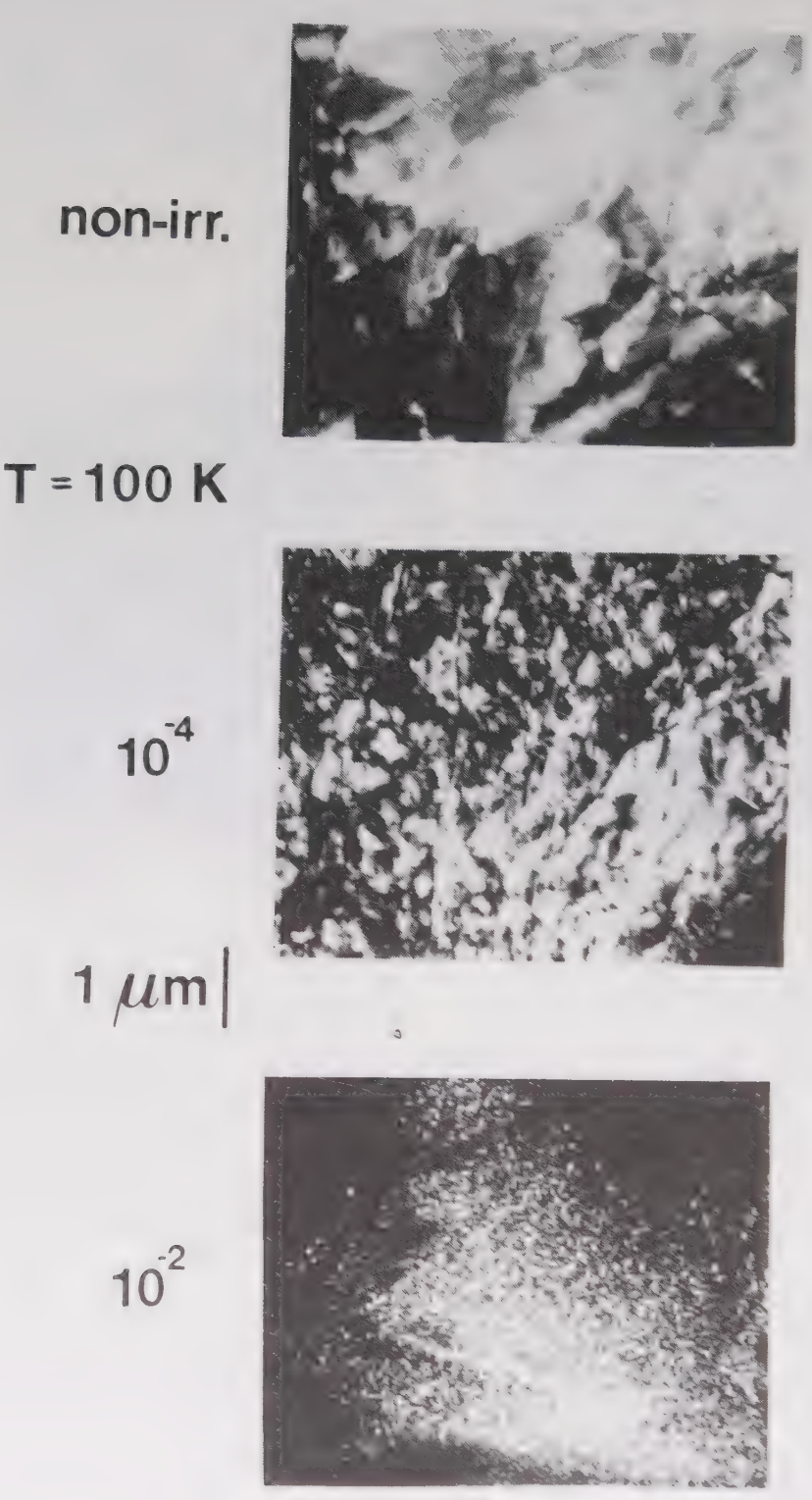



Figure 24 - Exemples de granularité de l'O.P.C. dans 1T-$TaS_2$ irradié. Pour des détails voir annexe V.

[41, 59]. Une telle image de morceaux avec des déphasages entre eux suggère la possibilité d'une configuration inhomogène avec des domaines et des parois.

III.2.2 - Des domaines et des défauts de phase dans l'O.D.C.

Pour apprécier de tels effets, la diffraction électronique n'est pas tout à fait suffisante. En effet la longueur de cohérence estimée à partir de la largeur des taches supplémentaires ($\propto \Delta k^{-1}$) n'est qu'une mesure moyenne du désordre à l'échelle microscopique.

Une observation beaucoup plus détaillée a été possible dans le cas de 1T-$TaS_2$. La microscopie électronique en champ sombre, en utilisant les réflexions supplémentaires dues aux O.D.C., nous a permis d'obtenir des "images" de ces O.D.C. Cette étude a été faite aussi bien en fonction de la température qu'en fonction de la concentration en défauts et les résultats sont présentés en détail dans l'annexe V.

Les quelques images de la figure 24 montrent des exemples de domaines et de défauts de phase qu'on peut observer dans le 1T-$TaS_2$.

L'essentiel de cette étude peut être résumé comme suit :

i) Dès l'introduction des premiers défauts la réponse de l'O.D.C. est inhomogène à l'échelle microscopique. Les défauts du réseau primitif induisent des défauts de phase, des domaines et des parois dans l'O.D.C.

ii) Au-dessous d'une certaine température la configuration de l'O.D.C. est gelée à cause du piégeage par les défauts. Cette température est de $\sim$ 150 K pour la concentration de $10^{-3}$ dpTa et elle dépasse même la température ordinaire lorsque la concentration en défauts est de l'ordre du pour cent. Le "diagramme de phase" de la figure 25 montre ce régime dominé par les défauts où les transitions nettes ont disparu.

iii) Il y a quelques dizaines de défauts primitifs (paires de Frenkel) par domaine visible sur les micrographies

iv) L'importance de l'ordre transversal pour l'achèvement de la phase commensurable est clairement mise en évidence. La grande sensibilité aux défauts, de cette transition, évoquée dans la section III.1 (page 39, remarque ii) est donc compréhensible en termes de problèmes du couplage interfeuillet perturbé par les défauts.

III.2.3 - La variation du vecteur de distorsion dans $VSe_2$.

Sur la figure 23 nous avons vu le diagramme de diffraction de $VSe_2$ irradié à 1,2 x $10^{-2}$ dpV. A une température autour de 100 K il montre l'existence des taches supplémentaires. Il est à noter que la longueur du vecteur de distorsion a notablement diminuée par rapport à celle observée dans le matériau non irradié. Ici q = 0,19 $a^*$ tandis que dans le matériau pur q = 0,25 $a^*$. Il faut noter que dans aucun des autres composés nous avons fait une observation pareille.

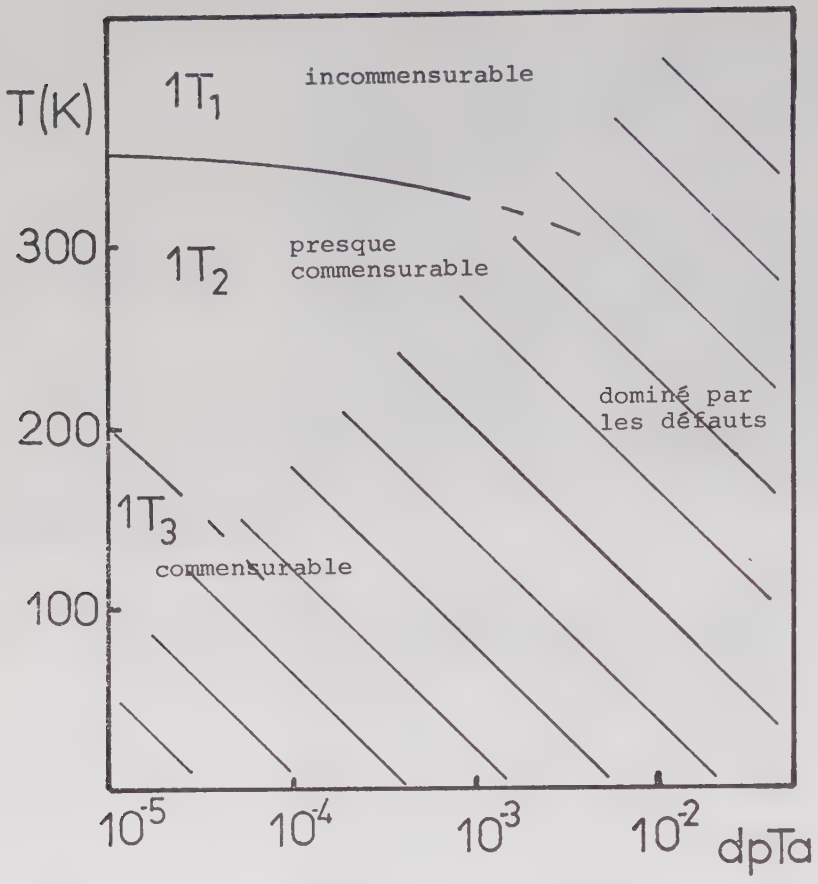



Figure 25 - Diagramme de phase de 1T-$TaS_2$ en fonction de la température et de la concentration en défauts. Il se partage en deux régions ; l'une où la configuration est uniforme et où les interactions intrinsèques dominent, l'autre où les défauts dominent et induisent du désordre statique.

Cet effet pourrait être dû à la variation de remplissage de bande de conduction rigide comme le montrait l'exemple de l'alliage 1T-$Ta_{1-x}$ $TiS_2$ [56] dans l'introduction (page 15).

Suivant cette hypothèse on peut estimer le changement de densité d'électrons de conduction n (proportionnel à $k_F^2$ dans un métal bidimensionnel)

$$\frac{\Delta n}{n} = 1 - \left(\frac{k'_F}{k_F}\right)^2 = 1 - \left(\frac{q'}{q}\right)^2 \qquad \text{(III.1)}$$

On obtient ainsi une diminution de 40 % de la densité des électrons de conduction pour 1,2 % de défauts. Ce chiffre ne paraît pas raisonnable. L'hypothèse de bande rigide ne semble pas s'appliquer pour les défauts d'irradiation dans $VSe_2$. Cette conclusion n'est pas très étonnante car aussi bien l'expérience [83] que la théorie [19] suggèrent que la structure de bande de $VSe_2$ est très sensible à la variation de paramètre c, qui est importante dans le matériau irradié (ch. II). De toute façon cette sensibilité du vecteur de distorsion au désordre explique la dispersion des résultats présentés dans la littérature [84].

## III.3 - LES MECANISMES D'ACTION DES DEFAUTS

Dans les résultats présentés ci-dessus nous avons trouvé toute une gamme de phénomènes variés à partir des diminutions des températures critiques jusqu'à la formation des domaines piégés. Le désordre statique et l'augmentation du taux de collision des électrons furent évoqués à la fin du premier chapitre comme effets possibles des défauts. Maintenant, il est intéressant d'essayer de comparer les importances relatives de tous ces effets dans les différents matériaux.

### III.3.1. Le taux de collision des électrons et la température d'apparition des O.D.C.

A la limite des faibles interactions, la phase distordue est supprimée par l'augmentation de l'entropie due aux excitations thermiques des électrons. Cette entropie, déterminée par le nombre d'états accessibles, augmente avec la température car l'élargissement de la marche (au niveau de Fermi) de la probabilité d'occupation des états électroniques est proportionnelle à $k_B T$ (voir figure 26).

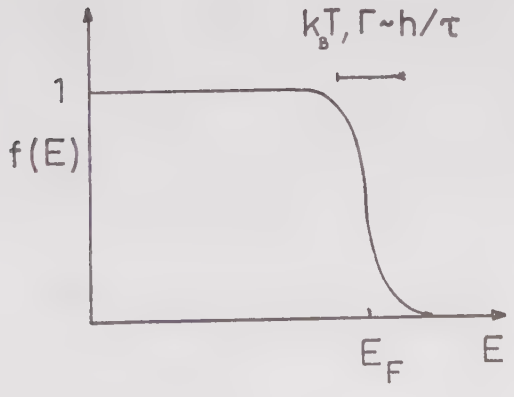



Figure 26 - Les excitations thermiques d'un gaz d'électrons libres modifient la probabilité d'occupation dans un intervalle de $k_B T$ près du niveau de Fermi. Les interactions avec les phonons et les défauts définissent un élargissement supplémentaire de $\Gamma = \hbar/\tau$ ou $1/\tau$ est le taux de collisions total.

Quand les électrons se trouvent dans un matériau réel on doit tenir compte des collisions avec les phonons et avec les défauts.

Le temps moyen entre collisions, $\tau$, détermine une échelle d'énergie $\Gamma \sim \hbar/\tau$ qui s'ajoute à $k_B T$ pour l'évaluation du nombre des états accessibles (voir figure 26). Par conséquent, on aura une température critique plus basse.

Dans la littérature on trouve l'étude théorique des deux cas : l'un où les défauts et la température déterminent $T_o$ ($\Gamma_{ph} \ll k_B T_o, \Gamma_{déf}$) et l'autre où les phonons dominent même dans le matériau pur ($\Gamma_{ph} \gg k_B T_o$).

III.3.2. $T_o$ déterminée par les excitations thermiques des électrons et par les collisions avec des défauts

Ce cas a été étudié par ZITTARTZ [85], SCHUSTER [58], PATTON et SHAM [57].

L'état condensé des O.D.C. est décrit comme un ensemble de paires électron-trou. Lors d'une collision avec un défaut chargé les paires ont tendance à se briser car l'interaction avec le défaut est de signe différent pour l'électron et le trou. La théorie est l'analogue de celle d'un supraconducteur contenant des défauts magnétiques qui brisent les paires de COOPER formées d'électrons de spins opposés [86].

$T_o$ diminue lorsque $1/\tau_{déf}$ augmente, pour de petites valeurs de $1/\tau_{déf}$ :

$$T_o = T_{oi} - \frac{\pi \hbar}{4 k_B \tau_{déf}} \qquad \text{(III.2)}$$

$T_o$ devient zéro pour une valeur critique de $1/\tau_{déf}$

$$1/\tau_{cr} = \frac{\pi}{2 \gamma \hbar} k_B T_{oi} \qquad \text{(III.3)}$$

$\ln \gamma = 0{,}577$ (constante d'Euler)

STILES, WILLIAMS et ZUCKERMANN [87] ont été les premiers à essayer cette théorie sur un dichalcogénure, le 2H-$NbSe_2$. Leur expérience consistait à mesurer $T_o$ par l'élargissement de la raie de résonance magnétique nucléaire dans l'état distordu et le $1/\tau_{déf}$ par le rapport de résistivité résiduel ($\rho_{déf}/\rho_{300K}$). Leurs résultats et la courbe théorique sont présentés sur la figure 27. On peut également y voir des résultats sur le matériau irradié ainsi que sur deux échantillons (dont l'un est très pur) de LONG, BOWEN et LEWIS [88] et ceux dopés en fer par NOTO et al [78].

On peut constater que pour cet exemple concernant 2H-$NbSe_2$ l'accord avec la théorie est bon. Cette théorie marche-t-elle aussi dans les cas de 2H-$TaS_2$ et 1T-$VSe_2$ ? Elle prévoit un comportement universel : le taux initial de diminution de $T_o$ (éq. III.2) ne dépend que du taux de variation de ($1/\tau_{déf}$). Ce dernier varie proportionnellement à la résistivité lorsque la concentration en défauts augmente (si la règle de Matthiessen est valable, j'en parlerais plus dans le chapitre IV). On s'attend à voir une corrélation de type

$$\frac{dT_o}{dc} \propto - \frac{d\rho}{dc} \qquad \text{(III.4)}$$

Cependant les variations expérimentales sont exactement opposées : lorsque $- dT_o/dc$ diminue $d\rho/dc$ augmente (voir tableau III.2 page 48 pour chiffres). Il y a aussi un autre problème quantitatif : la valeur critique de $\tau_{déf}$ (éq. III.3)

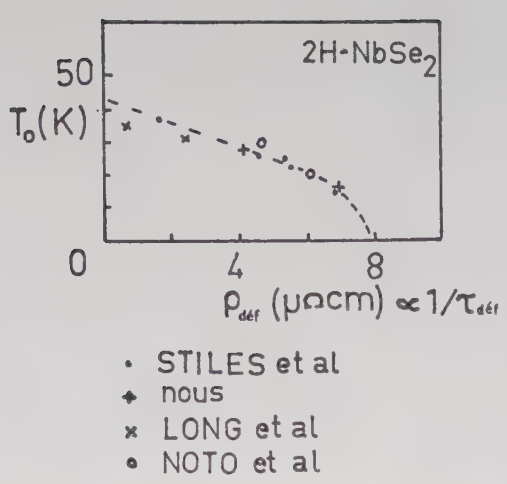



Figure 27 - Variation de $T_o$ dans 2H-$NbSe_2$ en fonction du taux de collision avec les défauts. Les résultats expérimentaux suivent bien la courbe obtenue à l'aide d'une théorie où les paires électron-trou de l'état O.D.C. sont brisées par les collisions avec les défauts chargés.

correspond à une résistivité $\rho_{déf} \sim 10 \ldots 30$ μΩcm dans ces métaux. Une telle valeur est facilement dépassée dans 2H-$TaS_2$ et dans 1T-$VSe_2$ sans diminution importante de $T_o$.

III.3.3. $T_o$ déterminée par les phonons et par les défauts

Mais est-il suffisant de ne tenir compte que des excitations électroniques ? HUNTLEY, DI SALVO et RICE [89] essayèrent de faire mieux en partant de deux faits expérimentaux. Premièrement, les valeurs de résistivité près de $T_o$ indiquent que les taux de collisions avec les phonons sont forts dans ces composés. Ainsi on doit considérer une échelle d'énergie $\Gamma \sim \frac{\hbar}{\tau_{ph}}$ de cinq à dix fois supérieure à $k_B T_o$. Deuxièmement, il a été mis en évidence que dans des échantillons de 2H-$NbSe_2$ la constante de Hall change de signe (quand les O.D.C. apparaissent) à une valeur de résistivité constante [90].

Ils modifièrent la théorie de ZITTARTZ en supposant que les effets de température sont négligeables par rapport à Γ dû aux phonons et aux impuretés. Ils firent ainsi une conclusion qui peut tenir compte de la variation $R_H(\rho)$ dans 2H-$NbSe_2$ : à la température de transition $T_o$ la résistivité est constante, c'est-à-dire

$$\rho(T_o) = \rho_{ph} + \rho_{imp} = cte \qquad (III.5)$$

Cette relation est schématisée sur la figure 28. On en conclut que

$$\frac{dT_o}{dc} \cong - \left(\frac{d\rho/dc}{d\rho/dT}\right)_{|T \gtrsim T_o} \qquad (III.6)$$

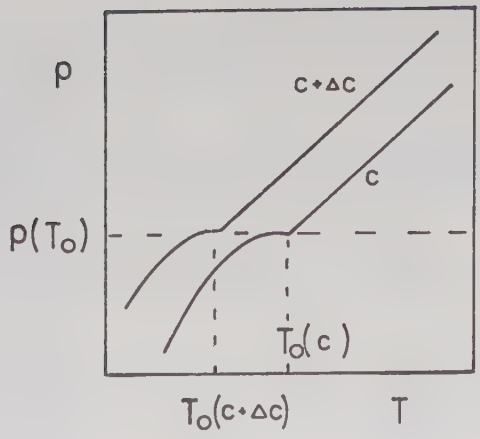



Figure 28 - D'après HUNTLEY, DI SALVO et RICE [89] l'O.D.C. apparaît à une valeur de résistivité constante. On en déduit la formule III.6

Ayant mesuré $d\rho/dT$ et $d\rho/dc$ pour nos composés nous pouvons comparer $dT_o/dc$ expérimental et théorique. Les deux valeurs étant mesurées sur le même échantillon l'incertitude due à la valeur absolue de la résistivité (qui vient du facteur de forme principalement) est supprimée. Cette comparaison est effectuée dans le tableau III.2.

Tableau III.2 - Comparaison entre les valeurs $dT_o/dc$ mesurées et estimées par $\frac{d\rho}{dc}/\frac{d\rho}{dT}$

| $T_{oi}$(K), $\rho_{300}$ ($\mu\Omega$cm) | $\frac{d\rho}{dc}\|_{T\geq T_o}$ ($\mu\Omega$cm/%) | $\frac{d\rho}{dT}\|_{T\geq T_o}$ ($\mu\Omega$cm/K) | $-\frac{dT_o}{dc}$ ($\frac{K}{\%}$) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Théorie | exp. |
| 2H-$NbSe_2$ ∿ 35, 100 | 20 | 0,3 | 70 | 110 ± 20 |
| 2H-$TaS_2$ ∿ 75, 150 | 50 | 0,6 | 80 | 25 ± 5 |
| 1T-$VSe_2$ ∿ 110, 200 | 80 | 0,6 | 130 | 20 ± 10 |

On s'attendait à ce que cette théorie, dans laquelle le fort couplage électron-phonon des dichalcogénures est inclu, marche mieux que la version ne tenant compte que des excitations thermiques des électrons. Néanmoins, seulement dans le cas de 2H-$NbSe_2$ l'accord avec l'expérience peut être considéré comme raisonnable.

III.3.4. Les oscillations de charge autour de défauts

La conclusion des considérations précédentes est que la description des défauts comme des centres ponctuels de diffusion qui augmentent le taux de collision des électrons ne suffit pas pour expliquer nos expériences. Cependant il est à noter que les théories présentées négligent un phénomène important : la formation des oscillations de charge autour des défauts [59, 60, 91].

Localement un défaut induit une O.D.C. dont la portée dépend du potentiel de ce défaut et de la température [60]. On pourrait même dire qu'il augmente la température $T_o$ dans son environnement [92, 93]. Cela introduit une augmentation locale de l'amplitude des fluctuations vers la phase modulée, ce qui est représentée schématiquement sur la figure 29. Pour un même potentiel de défaut ces fluctuations sont plus fortes dans le matériau ayant une température $T_o$ plus grande.

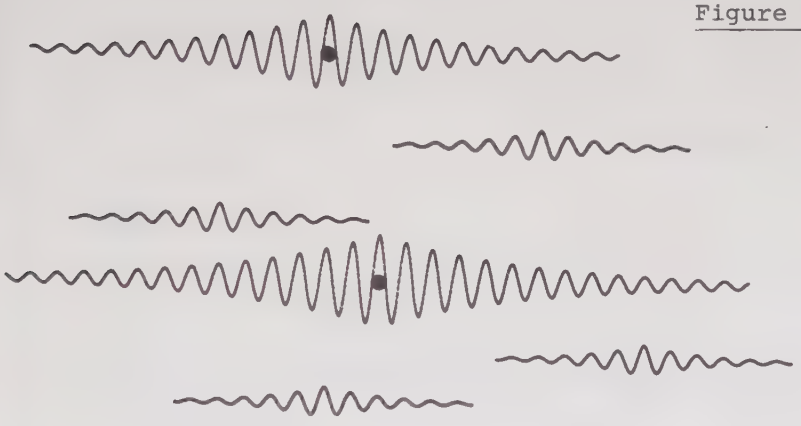


Figure 29 - L'intensité des fluctuations vers l'état O.D.C. est renforcée localement autour d'un défaut

En supposant que les fluctuations renforcées autour des défauts compensent la diminution de $T_o$ due aux collisions nous pouvons comprendre la variation systématique de $dT_o/dc$ entre les composés 2H-$NbSe_2$, 2H-$TaS_2$ et 1T-$VSe_2$. Dans 2H-$NbSe_2$ les O.D.C. sont très faibles, ainsi les oscillations autour des défauts seront peu intenses : ce n'est donc pas surprenant que la théorie considérant les défauts comme ponctuels marche. Dans le chapitre suivant, concernant les propriétés de transport, le caractère non ponctuel des défauts sera aussi mis en évidence dans les composés où les O.D.C. ne sont pas faibles.

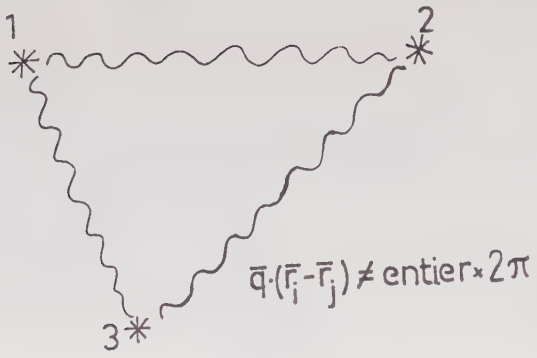
Mais est-ce que les positions aléatoires des défauts peuvent permettre une cohérence à longue portée entre les fluctuations piégées sur les défauts ?

L'existence d'une vraie transition de phase a même été mise en doute dans un tel cas [59, 94]. Ces problèmes du piégeage et des déphasages seront présentés ci-dessous.

III.3.5. La configuration des O.D.C. piégées

Le problème est schématisé sur la figure 30. Entre les défauts qui fixent localement sa phase, la modulation de charge doit chercher une configuration qui minimise l'énergie libre.

Figure 30 - Entre les défauts aléatoires qui piègent la phase de l'O.D.C. il y a des problèmes de déphasage




Près d'un défaut la phase est rigidement déterminée par les conditions locales d'écrantage. Plus loin les O.D.C. peuvent se contracter ou se dilater pour accommoder les déphasages entre les défauts. Selon l'énergie mise en jeu pour ces deux événements FUKUYAMA et LEE ont défini deux cas limites [95] :

i) Piégeage fort, où l'énergie gagnée en fixant la phase sur les défauts est nettement supérieure à celle perdue en faisant les accommodations élastiques.

ii) Piégeage faible, où la déformation de O.D.C. entre les défauts coûte plus d'énergie que le gain local autour des défauts.

La valeur de l'énergie élastique par défaut augmente avec la concentration car le déphasage est toujours de l'ordre de $\pi\lambda_{ODC}/l$ (où $\lambda_{ODC}$ est la longueur d'onde de modulation et l la distance moyenne entre les défauts). D'autre part l'énergie de piégeage par défaut croît avec l'amplitude de l'O.D.C. [95], donc elle doit varier avec la température. Lorsque l'amplitude est forte on doit aussi considérer le gain d'énergie par la commensurabilité.

Les résultats sur 1T-$TaS_2$ (annexe V) ont montré la concurrence de ces éléments dans un corps réel. On y rencontre une configuration uniforme/non-uniforme suivant les conditions d'observation.

La première est observée avec les O.D.C. incommensurables, avec peu de défauts et à haute température tandis que la commensurabilité, un nombre élevé de défauts et une basse température favorisent des domaines et des déphasages.

A la limite des faibles concentrations en défauts les O.D.C. incommensurables peuvent ajuster facilement leur phase. Comme c'est illustré sur la figure 31 ceci est réalisé par les modulations de phase ('phasons' [26, 41, 96]). Elles sont faciles à faire car il s'agit de modes acoustiques [26, 41, 96] dont l'énergie tend vers zéro aux grandes longueurs d'onde (l'analogie avec un phonon acoustique se voit dans l'image du 'ressort'). Dans ce cas on s'attend à une perturbation uniforme sans trop de problèmes pour les transitions de phase macroscopique.

Une telle configuration est aussi favorisée par la température qui augmente le nombre des excitations propres du système.

Par contre, à cause de leur piégeage au réseau, les O.D.C. commensurables ne sont pas souples de même façon [41, 96]. Une structure en domaines s'explique car le gain d'énergie par la commensurabilité peut compenser l'énergie de formation de parois.

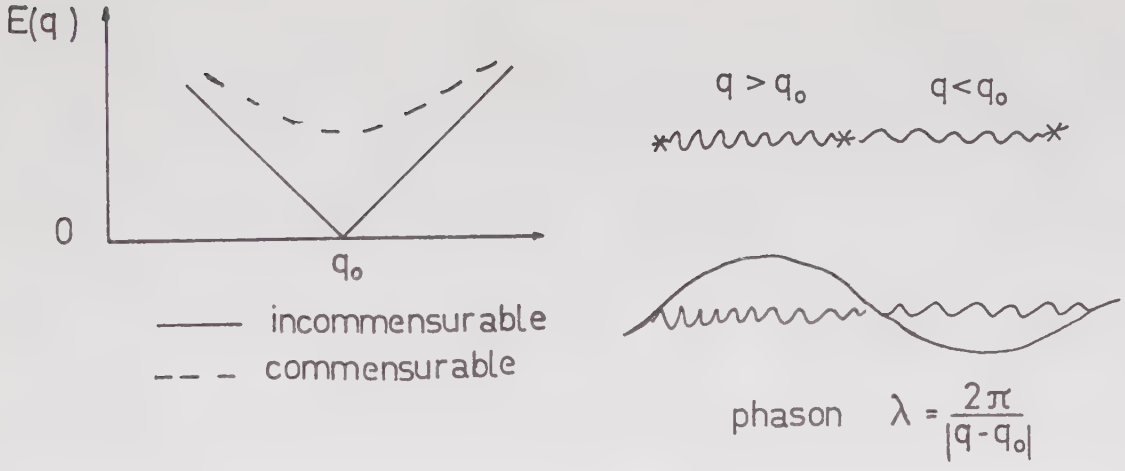



Figure 31 - Les modulations de phase de l'O.D.C., phasons, peuvent accommoder les déphasages d'une façon uniforme. Ceci est facile pour l'O.D.C. incommensurable car l'énergie d'un phason décroît vers zéro à grandes longueurs d'onde. Par contre, les phasons d'une O.D.C. commensurable coûtent toujours plus d'énergie.

Lorsque la concentration en défauts augmente on devrait passer à la limite du piégeage faible quelle que soit la concentration en défauts.

Dans ce cas là FUKUYAMA et LEE [95] prévoient une configuration en domaines piégés par plusieurs défauts. Pour minimiser l'énergie élastique la phase est ajustée sur les sites de défauts à l'intérieur d'un domaine, les domaines étant séparés par des parois de déphasage.

On retrouve les images en domaines dans des travaux théoriques qui cherchent les conditions d'existence de l'ordre à longue distance ou de transitions raides en présence de défauts. En faisant le bilan entre l'énergie gagnée à l'intérieur des domaines et perdue dans les interfaces SHAM et PATTON [59] ainsi que IMRY et MA [94] ont pu démontrer que, dans les systèmes incommensurables, il n'y a pas d'ordre à longue distance en présence du moindre potentiel aléatoire. D'autre part les études de HARRIS [97], IMRY et WORTIS [98] suggèrent que les transitions raides peuvent disparaître lorsque les défauts induisent des variations locales de température critique. Tout cela est qualitativement en accord avec ce que nous avons observé par l'expérience.

Evidemment, en théorie on étudie surtout l'état fondamental ou les propriétés critiques au voisinage des transitions. Nos observations suggèrent une plus grande variété de phénomènes lorsque les excitations propres du matériau rencontrent les perturbations dues aux défauts.

## III.4 - CONCLUSION

Dans ce chapitre l'action des défauts sur des O.D.C. de différentes intensités, pour une échelle étendue de concentration, a été décrite.

Seulement à la limite des O.D.C. faibles (dans 2H-$NbSe_2$) les effets sont en accord avec les théories qui considèrent les défauts comme ponctuels. L'augmentation de taux de collision des électrons suffit pour expliquer quantitativement la diminution de la température d'apparition des O.D.C.

Lorsqu'on passe aux matériaux à plus fortes O.D.C. (2H-$TaS_2$, 1T-$VSe_2$) un autre mécanisme intervient. L'influence des bouts d'O.D.C. induits par les défauts devient prépondérante : ces fluctuations locales vers l'état O.D.C. ralentissent la décroissance de la température d'apparition de l'O.D.C. avec les défauts. Elles maintiennent l'intensité des O.D.C. même au-delà de la disparition des transitions macroscopiques.

Cependant, l'O.D.C. est ainsi piégée sur les défauts. Ceci aboutit à une compétition entre l'énergie gagnée, en fixant rigidement la phase de l'O.D.C. sur le défaut et celle perdue en déformant l'O.D.C. entre les positions aléatoires de défauts. A faibles concentrations en défauts, à haute température et avec les O.D.C. incommensurables cette déformation peut se faire d'une façon uniforme. Fortes concentrations en défauts, commensurabilité et basse température favorisent une réponse où domaines et défauts de phase statiques sont observés.

# IV. LE TRANSPORT ELECTRONIQUE

Dans un bon métal il y a beaucoup d'électrons de conduction, donc la charge d'un défaut est bien écrantée sans variation du nombre de porteurs. Seules les collisions directes avec les défauts diminuent la mobilité des porteurs et font varier par exemple la conductivité. Dans un semiconducteur, les états liés aux impuretés contrôlent la densité de porteurs en libérant ou en piégeant des électrons.

Où se situent-t-on avec les O.D.C. et les défauts ? Lorsque l'O.D.C. délimite le nombre d'électrons de conduction, lorsque les défauts agissent comme sources d'O.D.C. on s'attend à des déviations par rapport au comportement habituel des défauts dans un métal ou un semiconducteur. Le but de ce chapitre est de caractériser ces déviations par des mesures de résistivité et d'effet Hall qui renseignent sur la mobilité et la densité de porteurs de charge.

## IV.1 - LE TRANSPORT ET LES O.D.C.

D'après les structures électroniques des dichalcogénures sans O.D.C. on s'attend à des propriétés de transport métalliques, avec une densité de porteurs qui est égale à la densité des atomes de métal. Les expériences au-dessus de l'apparition des O.D.C. montrent que c'est le cas : la constante de Hall ($R_H$) dans ces conditions vaut quelque $10^{-4}$ $cm^3/C$ ce qui donne un nombre de porteurs ($|eR_H|^{-1}$) d'environ $10^{22}$ $cm^{-3}$. Cependant la conductivité n'est pas très élevée pour une telle densité de porteurs car le fort couplage électron-phonon induit un taux de collisions important (de l'ordre de quelque $10^{15}$ $\frac{1}{S}$ [36] aux alentours de 300 K).

Dans cette phase métallique de haute température, commune à tous ces composés, le transport est donc incohérent : le libre parcours moyen ne vaut qu'une dizaine de distances interatomiques.

Pour tracer l'effet des O.D.C. sur les propriétés de transport on peut considérer les nouvelles zones de Brillouin qui naissent de la nouvelle symétrie due à la distorsion périodique du réseau (figure 32). La naissance de la bande interdite fait diminuer le nombre d'électrons disponible pour le transport. A basse température, en présence des O.D.C., le caractère du transport peut changer notablement.

Mais l'évaluation détaillée de la structure de bande ainsi créée est

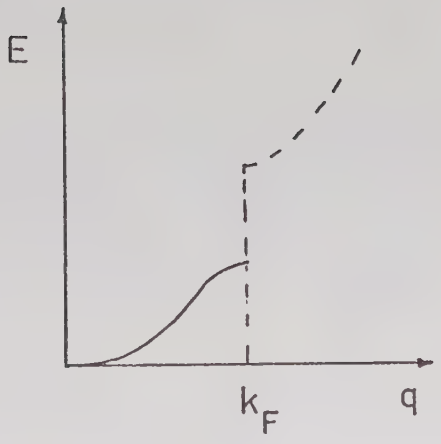



Figure 32 : Une façon d'illustrer la naissance de la bande interdite est de considérer les nouvelles zones Brillouin, dues à la nouvelle symétrie de translation ($2k_F$).

loin d'être simple, même en connaissant les données structurales de la phase distordue. Seulement dans le cas des O.D.C. commensurables on peut, en principe, replier l'ancienne bande de conduction dans la nouvelle zone de Brillouin. Ainsi on peut avoir une idée qualitative du remplissage de la nouvelle bande de conduction et des propriétés de transport à attendre.

A part les mesures de résistivité et d'effet Hall, la littérature rapporte d'autres études sur les nouvelles propriétés électroniques : les oscillations de Haas Van Alphen (2H - $TaSe_2$ [99, 100], 2h - $NbSe_2$ [101]) la magnétorésistance (2H - $TaSe_2$ [102], 2H - $NbSe_2$ [103, 104]), les mesures des propriétés optiques [50] ou la photoémission angulaire [20 ... 23]. Elles confirment que ces composés restent métalliques (ou semi-métalliques) jusqu'aux plus basses températures, à l'exception de 1T-$TaS_2$ dont la conductivité devient thermiquement activée, figure 33(a).

Sur la figure 33(b) on peut voir que l'irradiation à la température de 21 K fait augmenter la résistivité, de tous ces matériaux, sauf pour 1T-$TaS_2$ juste au début de l'irradiation.

A première vue le comportement général s'apparente à ce que l'on observe dans un métal quelconque, lorsque les défauts ponctuels augmentent le taux de collision des porteurs de charge. Cependant, cette image n'est applicable en détail que dans la limite des O.D.C. faibles comme il sera montré ci-dessous.

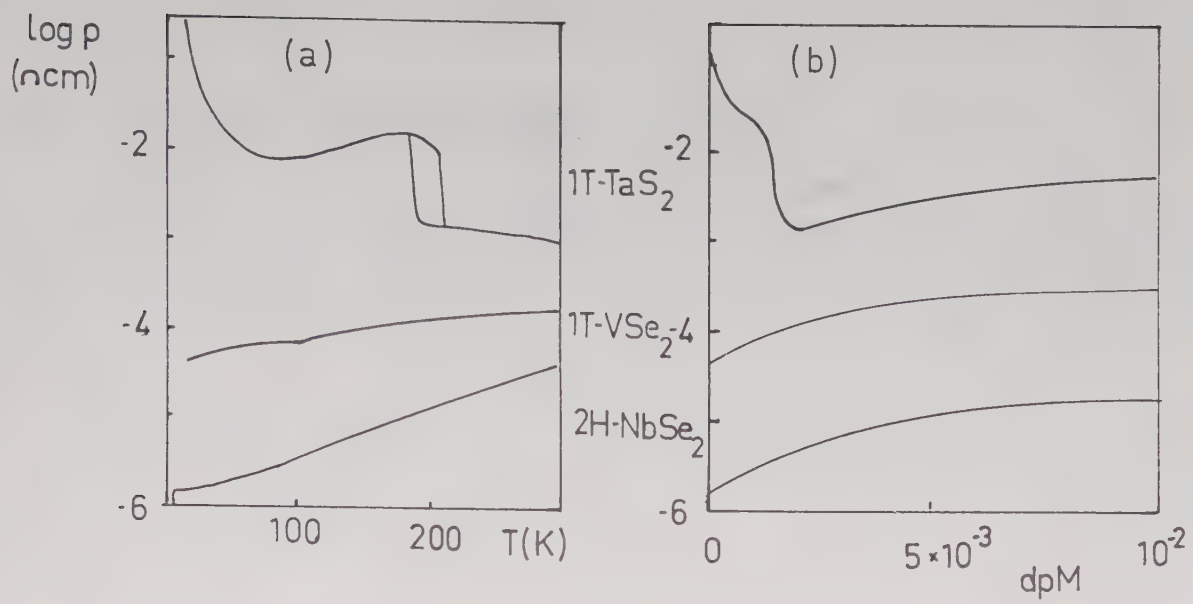



Figure 33(a) : Les courbes ρ(T) sont métalliques même dans l'état O.D.C. sauf pour 1T-$TaS_2$.

33(b) : Pendant l'irradiation à 21 K, après une première chute rapide, la résistivité augmente même dans 1T-$TaS_2$.

## IV.2 - L'INFLUENCE DES DEFAUTS SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT.

### IV.2.1 - 2H-$NbSe_2$ : O.D.C. faibles, défauts ponctuels.

La variation de résistivité de ce composé, pendant une irradiation à 21 K, est portée sur la figure 34(a). On peut y voir que l'augmentation observée devient linéaire après une courbure négative au début. A côté, la figure 34(b) montre l'effet Hall à basse température, pour des échantillons avec des concentrations croîssantes en défauts. Ces résultats caractérisent deux régimes d'endommagement :

i) dans l'état O.D.C., jusqu'à la concentration d'environ $10^{-3}$ dpNb à 21 K, dρ/dc diminue lorsque la concentration en défauts augmente ;
ii) dans l'état sans O.D.C., à partir de $2\times10^{-3}$ dpNb à 21 K dρ/dc est constante.

Dans le premier régime les collisions des électrons par les défauts font varier la résistivité de deux façons. Premièrement, il y a une diminution de l'amplitude moyenne de l'O.D.C. qui induit un changement dans la structure électronique, comme l'on peut constater par la mesure de l'effet Hall.

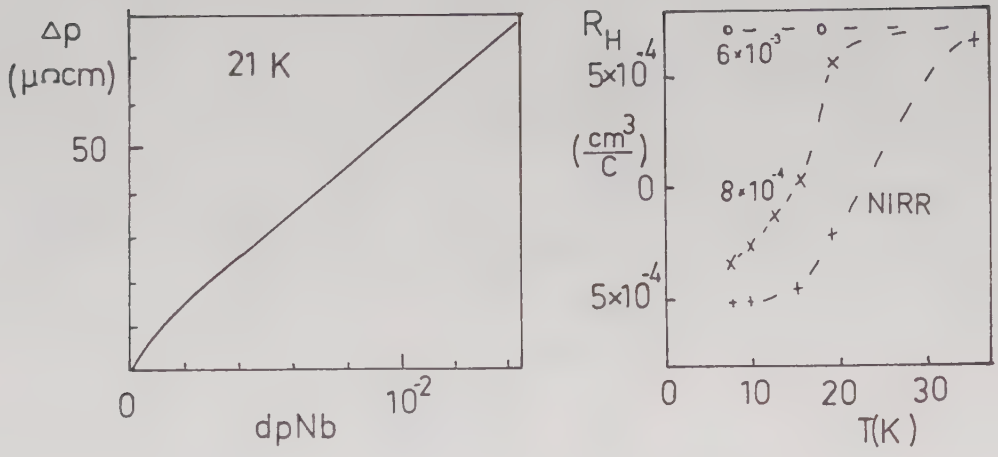



Figure 34(a) : L'irradiation à 21 K augmente la résistivité de 2H-$NbSe_2$ d'une façon linéaire, après la dose qui a rétabli l'état sans O.D.C. à cette température.

34(b) : L'effet Hall à basse température montre l'action des défauts sur la structure électronique.

Deuxièmement, l'augmentation du taux de collision fait directement augmenter la résistivité. Lorsqu'il n'y a plus d'O.D.C., c'est seulement le dernier mécanisme qui induit une croissance linéaire de ρ. Ce deuxième régime est caractérisé par le comportement d'un métal classique où la règle de Matthiessen [105] est valable. La résistivité est proportionnelle au taux de collisions dû aux phonons et aux défauts :

$$\rho = \frac{m}{ne^2}\left[\left(\frac{1}{\tau}\right)_{ph} + \left(\frac{1}{\tau}\right)_{déf.}\right] = \rho_{ph}(\tau) + c \times \rho_{déf.} \qquad \text{(IV.1)}$$

Ici n est la densité de porteurs dont la masse effective est m et la charge e, c est la concentration en défauts. Cette relation définie une résistivité spécifique des défauts $\rho_{déf.}$, indépendante de la température. Dans 2H-$NbSe_2$ elle vaut 50 μΩcm/% ce qui est une valeur typique pour des paires de Frenkel dans des métaux avec une valeur de résistivité semblable [62]. Dans le 2H-$TaS_2$ le comportement est très analogue et la résistivité spécifique vaut 100 μΩcm/% sur la partie linéaire de la courbe ρ(c).

IV.2.2 - lT-$VSe_2$ : déviation à la règle de Matthiessen.

L'étude sur lT-$VSe_2$ est présentée en détail dans l'annexe II. Nous en rappelons ici un résultat qui met clairement en évidence la déviation à la règle de Matthiessen. Sur la figure 35 on peut voir des courbes de résistivité en fonction de la température, obtenues sur le même échantillon pour différentes doses d'irradiation.

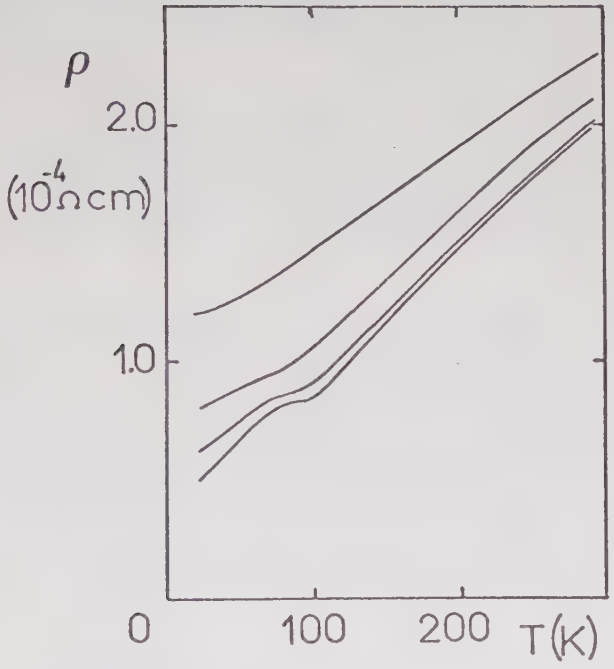



Figure 35 : Les courbes ρ(T) mesurées sur le même échantillon de $VSe_2$ à différentes doses d'irradiation révèlent la déviation à la règle de Matthiessen : la résistivité induite par les défauts dépend de la température (les doses d'irradiation sont $7 \times 10^{-4}$, $2,6 \times 10^{-3}$ et $1,0 \times 10^{-2}$ dpV).

Il s'avère que le résistivité induite par les défauts varie avec la température même au-dessus de la température d'apparition de l'O.D.C.. Par conséquent, l'image des défauts, uniquement comme centres ponctuels de diffusion, n'est pas valable, même pas dans l'état sans O.D.C. cohérente. D'autre part, les mesures d'effet Hall ont montré que les variations induites sur la densité des porteurs ne suffisent pas non plus pour expliquer la déviation à la règle de Matthiessen. Il faut considérer que les défauts ont une action étendue, due aux fluctuations d'O.D.C. qu'ils induisent. Ainsi la densité et la masse effective des porteurs varient avec la concentration en défauts et avec la température.

IV.2.3 - 1T-$TaS_2$ : la stabilisation d'un état métallique et la localisation induites par les défauts.

Une conductivité thermiquement activée et une faible densité de porteurs (~ $10^{18}$ $cm^{-3}$) sont observées dans 1T-$TaS_2$ dans la phase commensurable de basse température. Ceci est surprenant car la nouvelle symétrie donne une bande de conduction demi-pleine ([106], annexe VI) ; on devrait aboutir à des propriétés métalliques.

On doit faire appel à la localisation des porteurs pour comprendre le comportement de 1T-$TaS_2$. Cette explication a été évoquée par plusieurs auteurs ; seul le moteur de la localisation a été controversé. Les uns préfèrent la localisation d'Anderson due au désordre résiduel [107, 108], les autres proposent la localisation de Mott-Hubbard due à la répulsion coulombienne entre les électrons [106].

Notre étude (présentée en détail dans l'annexe VI) a montré que, dans la phase isolante, l'introduction de désordre sous forme de défauts d'irradiation a tendance à délocaliser les porteurs de charge. Ainsi nous avons pris parti pour le modèle de FAZEKAS et TOSATTI [106] qui décrit l'état fondamental de 1T-$TaS_2$ comme isolant de Mott-Hubbard.

Cette délocalisation de porteurs sous l'action de défauts conduit finalement à un état métallique avec une densité de porteurs de l'ordre de $10^{21}$ $cm^{-3}$ et une pente de résistivité, $d\rho/dT$ positive à basse température (figure 36). Il est intéressant de noter que cette stabilisation d'un état métallique par le désordre a été observée aussi dans certains conducteurs organiques isolants de basse température [109, 110, 54]. Dans ces cas là $d\rho/dT$ reste toujours négatif car la conductivité macroscopique nécessite un mouvement activé entre segments métalliques délimités par les défauts [111, 54].

A deux dimensions il est plus facile de contourner un défaut, au moins à faibles concentrations. Pourtant en continuant l'irradiation de 1T-$TaS_2$ la résistivité augmente avec la dose d'une façon presque exponentielle (figure 37). De plus, la concentration de $10^{-2}$ dpTa dépassée, la courbe $\rho(T)$ redevient thermiquement activée comme l'on voit sur la figure 36.

Dans les conducteurs organiques le comportement presque analogue est une conséquence du découpage des chaînes conductrices en segments métalliques de plus en plus courts, avec des modulations de plus en plus fortes entre leurs niveaux d'énergie [111, 54]. Dans le cas de 1T-$TaS_2$ on peut trouver d'autres formes de granularité, par exemple les domaines d'O.D.C. qui modulent les niveaux d'énergie. Finalement, on aboutit à la localisation d'Anderson due au désordre (annexe VI).

Expérimentalement on observe que la stabilisation de l'état métallique

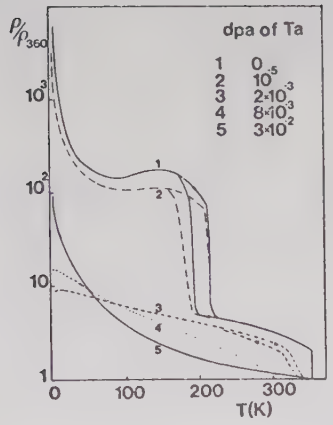



Figure 36 : Courbes de résistivité en fonction de la température pour 1T-$TaS_2$ pour différentes doses d'irradiation. D'abord on stabilise un état métallique, ensuite on retrouve une courbe thermiquement activée.

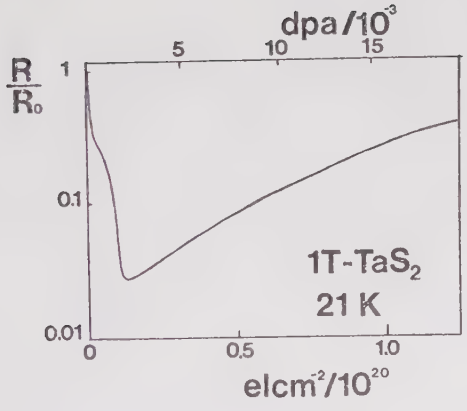



Figure 37 : L'augmentation de la résistivité de 1T-$TaS_2$ est presque exponentielle aux doses d'irradiation dépassant quelques $10^{-3}$ dpTa.

commence par une augmentation de la densité de porteurs. Des dizaines, voir des centaines de porteurs peuvent être libérés par un seul défaut comme l'ont montré les mesures d'effet Hall sur 1T-$TaS_2$ (annexe VI) ou sur les organiques TM-DM et TMTSF-$PF_6$ [109, 110]. Ces valeurs très élevées font penser que les défauts modulent directement la structure de bande, même en induisant des régions où la bande interdite due aux O.D.C. s'annule [54, 112, 113]. En ce qui concerne le 1T-$TaS_2$,

les parois des domaines commensurables, vues par la microscopie, peuvent agir comme des sources de porteurs. Dans le conducteur organique TM-DM également, les études par rayons X ont montré que la stabilisation de l'état métallique est accompagnée par la perte de cohérence de l'O.D.C. [109, 114]. Pourtant ces deux choses ne sont pas toujours liées. Cela a été mis en évidence en étudiant le $TaS_3$.

IV.2.4 - $TaS_3$ : la stabilisation de l'état isolant.

Les propriétés électroniques de $TaS_3$ (variété monoclinique) s'apparentent à celles des conducteurs organiques. Une conductivité de quelques $10^2$ $(\Omega cm)^{-1}$ le long des chaînes conductrices, cent fois plus faible dans la direction transversale sont observées dans la phase métallique. Egalement, les O.D.C. fluctuatives sans corrélation entre les chaînes se manifestent comme des traînées diffuses sur les diagrammes de diffraction électronique (voir figure 12). D'autre part, au-dessous de la température critique, les O.D.C. s'ordonnent et le transport devient thermiquement activé [35] : c'est la phase isolante dite de Peierls.

Les résultats détaillés concernant la diffraction électronique, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique de $TaS_3$ sont discutés dans les annexes IV, VII et VIII. En ce qui concerne le désordre induit par le piégeage de l'O.D.C. il n'y a pas de différence entre $TaS_3$ et les organiques. Le taux de déplacement de la température de transition est semblable [82] ainsi que l'évidence structurale de la distorsion [114].

Par contre, les propriétés de transport des échantillons irradiés ne sont pas analogues à ce que l'on observe dans les conducteurs organiques. Les différences qui se manifestent sont les suivantes :

i) La résistivité de la phase isolante est peu sensible aux défauts bien que la modulation structurale perde sa cohérence, voir figure 38(a).
ii) Le pouvoir thermoélectrique a montré que les défauts stabilisent un état non-métallique, voir figure 38(b).

Il n'est pas facile de comprendre pourquoi le comportement de $TaS_3$ irradié est aussi différent de celui des conducteurs organiques quasi-unidimensionnels. Une caractérisation expérimentale plus détaillée est indispensable pour que les mécanismes de la stabilisation d'un état métallique ou localisé soient évalués.

IV.3 - CONCLUSION.

Les résultats présentés dans ce chapitre nous ont montré que les défauts d'irradiation agissent sur le transport électronique dans l'état O.D.C. de deux façons principales. Premièrement, il y a une variation de la structure électronique par l'intermédiaire de l'intensité et de la cohérence de l'O.D.C.. Deuxièmement, le désordre induit une augmentation du taux de collisions.

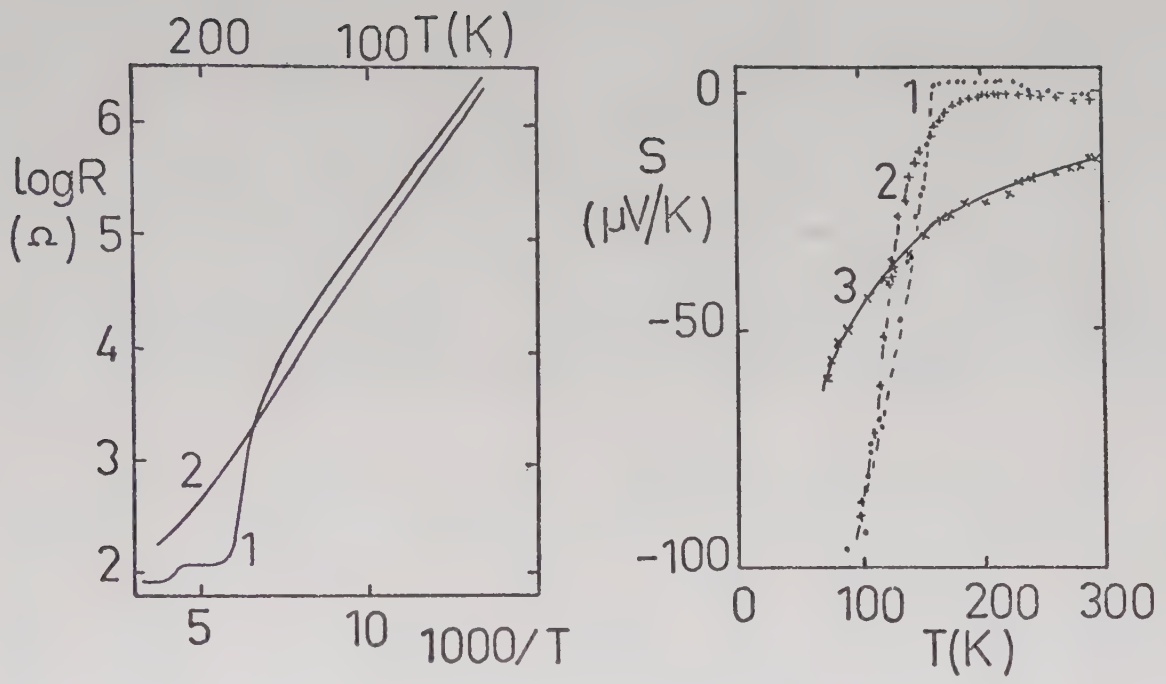



Figure 38(a) : L'effet des défauts sur la résistance de $TaS_3$ se voit essentiellement dans la phase métallique au-dessus de 160 K ; la phase isolante est peu sensible aux défauts. (courbe 1 : non-irradié, 2 : $8x10^{-3}$ dpTa).

38(b) : De même, le pouvoir thermoélectrique indique que l'irradiation fait disparaître la phase métallique. (courbe 1 : non-irradié, 2 : $5x10^{-3}$ dpTa, 3 : $2x10^{-2}$ dpTa).

Seulement à la limite des O.D.C. faibles cette augmentation est due aux collisions directes avec les défauts considérés comme ponctuels. Lorsque la force de l'instabilité O.D.C. augmente, l'effet des défauts est de moins en moins local. Ce sont les fluctuations d'O.D.C. associées aux défauts qui définissent maintenant les conditions de transport : la carte de potentiel et le nombre de porteurs varient avec la température et la concentration en défauts. La déviation à la règle de Matthiessen, la stabilisation d'un état métallique, la localisation induite par les défauts sont qualitativement comprises dans cette image.

# V. LA SUPRACONDUCTIVITE

Traditionnellement, l'action des défauts ponctuels sur la supraconductivité se situe entre deux cas limites : les défauts non magnétiques dont l'effet est faible [115] et les défauts magnétiques qui suppriment rapidement l'état supraconducteur [86].

Dans les dichalcogénures l'état supraconducteur est soumis aux O.D.C.. Cette instabilité, en diminuant la densité d'états au niveau de Fermi, abaisse la température critique de la supraconductivité. On sait qu'en diminuant l'amplitude des O.D.C. par pression hydrostatique [116], en perturbant les O.D.C. par intercalation [117] ou désordre substitutionnel [118, 119] la température critique augmente. Dans ce chapitre nous allons voir des effets semblables lorsque les O.D.C. sont perturbées par les défauts d'irradiation.

## V.1 - LA SUPRACONDUCTIVITE DANS LES DICHALCOGENURES

Déjà vers la fin des années soixante on connaissait plusieurs dichalcogénures supraconducteurs [1]. Quelques années plus tard le sujet prit beaucoup d'ampleur lorsque l'on observa l'augmentation des températures critiques dans les composés intercalés par des molécules organiques [120]. Cela rappelait la proposition par LITTLE [121] de supraconductivité excitonique au sein de molécules fortement polarisables. Hélas, la découverte des O.D.C. élimina cette possibilité : le renforcement de supraconductivité était lié à la perturbation des O.D.C. par intercalation [117].

Cette compétition entre les O.D.C. et la supraconductivité reste toujours l'un des aspects intéressants des dichalcogénures. L'autre est l'anisotropie, la quasi-bidimensionnalité de la supraconductivité [122].

### V.1.1 - La compétition entre les O.D.C. et la supraconductivité.

Dans les expériences sous pression hydrostatique la compétition entre les O.D.C. et la supraconductivité à été démontrée clairement. Sur la figure 39 nous avons porté les résultats obtenus par BERTHIER, MOLINIE et JEROME sur 2H-$NbSe_2$ [123] ainsi que ceux sur 2H-$TaS_2$ par SMITH et al [119] et DELAPLACE et al [124].

Qualitativement ces observations sont en accord avec la proposition de FRIEDEL [125] qui considérait l'effet de l'O.D.C. sur la densité d'état au niveau de Fermi $n(\varepsilon_F)$. Lorsque l'intensité de l'O.D.C. diminue sous pression ($T_o$ diminue) $n(\varepsilon_F)$ dans l'état O.D.C. augmente. Par conséquent $T_c$ de la supraconductivité

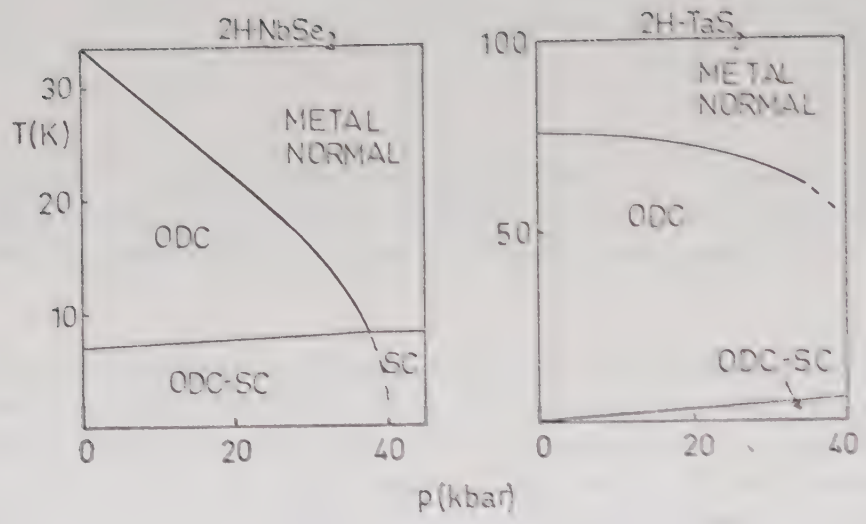



Figure 39 : La compétition entre les O.D.C. et la supraconductivité se manifeste sous pression : lorsque $T_o$ diminue $T_c$ augmente [123, 124, 119].

augmente. JEROME et al [116] concluaient que ce mécanisme est le plus important pour l'augmentation de $T_c$ dans les dichalcogénures. Il est à noter qu'ici les O.D.C. ne détruisent pas toute la surface de Fermi, ainsi la supraconductivité et l'O.D.C. co-existent dans l'état fondamental. Beaucoup de travaux théoriques ont été consacrés à l'étude de la compétition d'O.D.C. et de la supraconductivité dans des systèmes bi- et unidimensionnels [126 .. 128] par exemple . Dans ces derniers les ondes de densité de charges ou de spins empêchent l'état supraconducteur et ce n'est que très récemment que les premiers supraconducteurs quasi-unidimensionnels ont été découverts parmi les conducteurs organiques [129].

V.1.2 - La supraconductivité anisotrope.

L'anisotropie des structures électroniques des dichalcogénures se manifeste aussi dans les propriétés supraconductrices. Par exemple, la valeur critique du champ magnétique, qui supprime l'état supraconducteur, est plus forte lorsque les feuillets du cristal sont parallèles au champ. Dans cette orientation les fluxoïdes d'état vortex (il s'agit d'un supraconducteur type II), chacune contenant un quantum de flux magnétique, sont plus petites à cause du faible couplage interfeuillet, voir figure 40.

Ces phénomènes peuvent être expliqués plus en détail par les théories de genre Ginsburg-Landau adaptées aux supraconducteurs anisotropes [130]. Près des

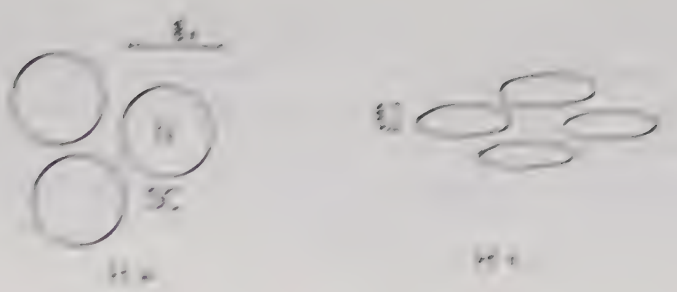


Figure 41 : Schématisation simplifiée des lignes d'iso-courant lorsque le champ magnétique est perpendiculaire (a) ou parallèle (b) aux feuillets.

Lorsque cette valeur est :

$$B_{c1} = \frac{\Phi_0}{\pi \lambda_{ab}^2} \ln\left(\frac{\lambda_{ab}}{\xi_{ab}}\right) \qquad (9.1)$$

$$B_{c2}^{\perp} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{ab}^2} \qquad (9.2)$$

$$B_{c2}^{\parallel} = B_{c2}^{\perp} \left(\frac{2\lambda_{ab}^2}{\xi_{ab}^2 + \xi_c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (9.3)$$

où $\Phi_0 = 2,07.10^{-7}$ G cm$^2$, quantum de flux, nous allons utiliser ces formules pour déterminer les longueurs de cohérence $\xi_{ab}(T)$, et $\xi_c(T)$, à partir de mesures de $B_{c2}^{\perp}(T)$, $B_{c2}^{\parallel}(T)$.

L'interprétation des mesures critiques diffère le couplage interfeuillet, anisotrope, c'est-à-dire que l'on a plusieurs températures critiques : lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe c, celui-ci pénètre plus facilement que la direction parallèle aux feuillets. Un champ critique parallèle supérieur a été calculé par [19], également anisotrope, on a utilisé des valeurs supérieures à 2,1 kG [13].

## V.2 - L'EFFET DES DEFAUTS D'IRRADIATION.

### V.2.1 - Augmentation de $T_c$.

La diminution rapide de la résistivité au moment de la transition vers l'état supraconducteur est souvent utilisée pour déterminer la température de la transition $T_c$. Ainsi nous avons observé la variation de $T_c$ avec la dose d'irradiation dans 2H-$NbSe_2$, 2H-$TaS_2$ et 2H-$TaSe_2$. Les résultats sont portés sur la figure 41, la température de transition étant déterminée comme celle où la résistance vaut la moitié de sa valeur dans l'état normal.

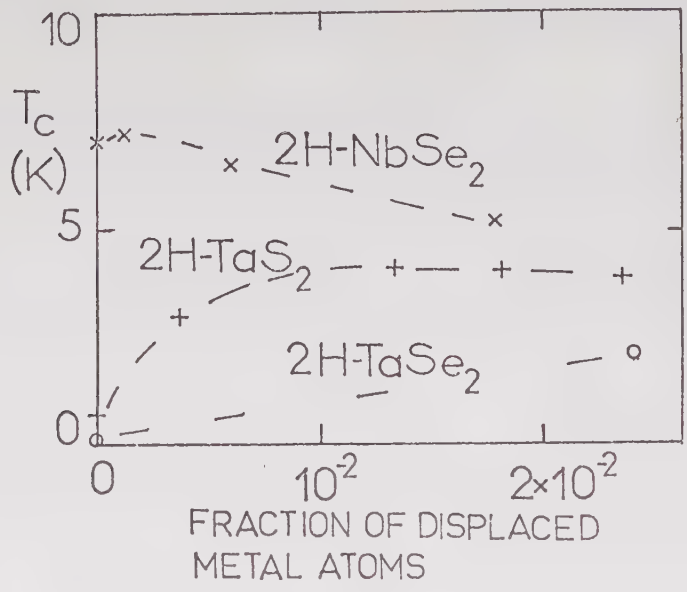



Figure 41 : L'augmentation de $T_c$ avec la concentration en défauts est la plus forte dans 2H-$TaSe_2$ et 2H-$TaS_2$ ; dans 2H-$NbSe_2$ $T_c$ diminue après $10^{-3}$ dpNb. Les valeurs pour 2H-$TaS_2$ et 2H-$TaSe_2$ non-irradiés ont été prises dans la références [134].

La figure 41 montre que $T_c$ augmente dans tous ces composés. Cette augmentation est la plus spectaculaire dans 2H-$TaS_2$ et 2H-$TaSe_2$ ; dans le 2H-$NbSe_2$ elle est plus faible et la $T_c$ diminue à nouveau à partir de la dose de $10^{-3}$ dpNb.

Qualitativement, l'augmentation de $T_c$ n'est pas très différente de ce que l'on a observé lors d'une perturbation des O.D.C. par d'autres formes de désordre. L'intercalation ou le dopage ont été utilisés dans ce but [117 ... 120], de même que l'irradiation aux ions d'argon [132]. Dans tous ces cas les transitions supraconductrices observées par résistivité sont larges, il y a souvent une queue de résistivité au-dessous de la première chute raide. La figure 42(a) montre des

exemples sur nos échantillons irradiés. Un tel comportement suggère que l'état supraconducteur n'est pas établi dans tout le volume à la fois [133]. Ce point sera discuté de façon plus détaillée dans la section V.3. après les résultats concernant le champ critique supérieur qui complètent nos expériences.

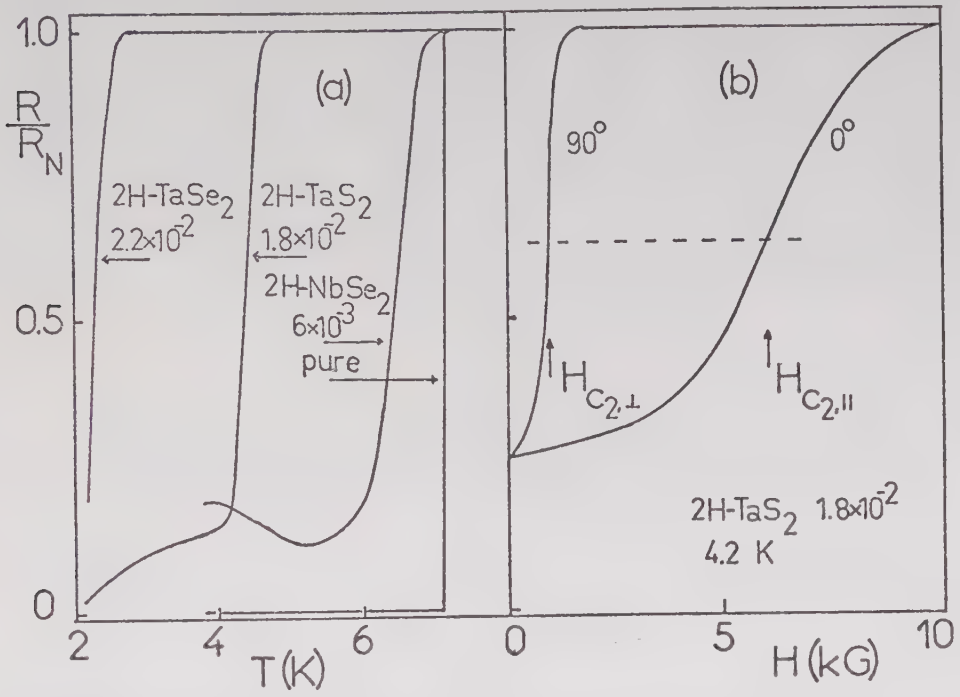



Figure 42 : Exemples de transitions résistives dans 2H-$NbSe_2$ pur et irradié, dans 2H-$TaS_2$ et 2H-$TaSe_2$ irradiés. (a) En diminuant la température on observe une queue après une première chute dans 2H-$TaS_2$ et 2H-$NbSe_2$ irradiés. (b) L'effet du champ magnétique est fortement anisotrope dans 2H-$TaS_2$ irradié.

V.2.2 - Le champ critique supérieur : paramètres Ginsburg-Landau.

Sur la figure 42(a) on voit comment le champ magnétique rétabli l'état normal dans 2H-$TaS_2$ irradié. La variation de résistivité est très différente selon que l'orientation du champ est perpendiculaire ou parallèle au plan basal. Nous avons répété ce type de mesures pour obtenir les champs critiques $H_{C_2}^{\parallel}$ et $H_{C_2}^{\perp}$ en fonction de la température. Ces résultats sont illustrés pour 2H-$NbSe_2$, par exemple, sur la figure 43.

Ils nous permettent d'utiliser les formules (V.I) pour calculer les longueurs de cohérences $\xi_{\parallel}(0)$ et $\xi_{\perp}(0)$.

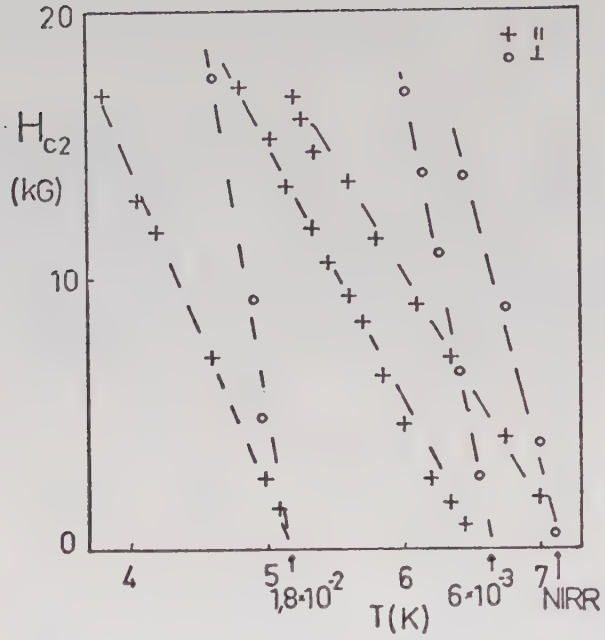



Figure 43 : Champ critique supérieur dans 2H-$NbSe_2$ pur et irradié, orienté soit parallèlement, soit perpendiculairement aux feuillets.

TABLEAU V.1

PARAMETRES DE SUPRACONDUCTIVITE DE DICHALCOGENURES IRRADIES, SELON LA THEORIE GINSBURG-LANDAU ANISOTROPE

| | MESURE | | | CALCULE | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Composé dose (dpM) | $T_c$ (K) | $dH_{C_2}^{\perp}/dT$ (kG/K) | $dH_{C_2}^{\parallel}/dT$ (kG/K) | $\xi_{\parallel}(0)$ (Å) | $\xi_{\perp}(0)$ (Å) | $\ell$ (Å) |
| 2H-$NbSe_2$ | 7,15 | 8,3 | 20,0 | 70 | 30 | 800 |
| $6\times10^{-3}$ | 6,65 | 10,0 | 26,7 | 70 | 26 | 215 |
| $1{,}8\times10^{-2}$ | 5,2 | 11,7 | 36,7 | 70 | 27 | 80 |
| 2H-$TaS_2$ | 0,8 [134] | - | - | - | - | 1000 |
| $3\times10^{-3}$ | 3,05 | 10 | 50(±10) | 100 | 20 | 50 |
| $1{,}8\times10^{-2}$ | 4,20 | 10 | 75(±10) | 90 | 12 | 20 |
| $2{,}3\times10^{-2}$ | 3,95 | 12 | 70(±10) | 80 | 13 | |
| 2H-$TaSe_2$ | 0,15 [134] | - | - | - | - | |
| $2{,}3\times10^{-2}$ | 2,3 | 12,5 | 50(±10) | 105 | 26 | - |

Le tableau V.1 rassemble ces résultats. Nous y avons porté aussi la valeur du libre parcours moyen $\ell$, estimée à partir de la résistivité résiduelle, pour voir s'il s'agit de supraconducteurs purs ou sales [135].

2H-$NbSe_2$ non irradié se situe bien dans la limite pure car $\xi_{\parallel}(0)$ est nettement inférieure à $\ell$. Après l'irradiation jusqu'à $1,8 \times 10^{-2}$ dpNb $\xi_{\parallel}(0)$ et $\ell$ sont proches mais on n'a toujours pas atteint la limite sale, où $\xi_{\parallel}(0)$ devrait diminuer avec $\ell$ [135]. Le gradient de champ critique augmente avec la concentration en défauts pour les deux orientations, malgré la diminution de $T_c$. Un effet semblable a été observé par IKEBE et al [136] lors d'une substitution de Nb par du Ta, mais seulement pour l'orientation champ parallèle aux feuillets. En ce qui concerne la diminution de $T_c$ nous pouvons comparer les défauts d'irradiation avec la substitution ou la non stoechiométrie. Des chiffres sont portés dans le tableau V.2.

TABLEAU V.2

VARIATION DE $T_c$ DANS 2H-$NbSe_2$ AVEC DIVERS DEFAUTS

| Nature de défauts | irr. | Fe [137] | Ni, Co [137] | Nb en excès [138] | Al, Zn [137] | Ta [136] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $dT_c/dc$ (K/%) | 1,0 | 3,5 | 1,0 | 0,5 | 0,3 | 0,1 |

La vitesse de diminution à cause des défauts d'irradiation est très proche de ce que l'on a observé pour les défauts magnétiques Ni et Co, mais nous n'avons pas vérifié s'il y a des moments localisés associés à des défauts d'irradiation.

A la lumière des chiffres du tableau V.1, le 2H-$TaS_2$ irradié est un supraconducteur sale. $\ell$ est plus petit que $\xi_{\parallel}(0)$ qui, de plus, diminue avec le désordre. L'anisotropie de champ critique est d'environ 6, comme dans le matériau non-irradié [118, 139]. Nous pouvons comparer ces valeurs avec ce que l'on a observé dans les cas de dopage au fer ou substitution dans le sous-réseau métalloïde. Ceci est effectué dans le tableau V.3.

TABLEAU V.3

COMPARAISON DE PARAMETRES DE SUPRACONDUCTIVITE DANS DES 2H-$TaS_2$ DESORDONNES

| | $T_c$ (K) | $dH_{C_2}^{\perp}/dT$ (kG/K) | $dH_{C_2}^{\parallel}/dT$ (kG/K) | l'anisotropie |
|---|---|---|---|---|
| 2H-$TaS_2$ $3x10^{-3}$ dpTa | 3,05 | 10 | 50 | 5 |
| $Fe_{0,05}$ $TaS_2$ \|118\| (pas de moment magnétique) | 3,0 | 2,2 | 69 | 30 |
| $TaS_{1,6}$ $Se_{0,4}$ \|118\| | 4,1 | 8,0 | 44 | 5,5 |

Pour augmenter $T_c$ les défauts d'irradiation sont le moyen le plus efficace. Quelque pour mille de Ta déplacé fait le même effet que 5 % de dopage au fer ou des dizaines de pourcent de substitution de S par Se. Néanmoins, une même valeur de $T_c$ ne nécessite pas un état microscopique identique. Ceci est clair lorsque l'on compare le composé irradié à celui dopé au fer ; pour ce dernier une augmentation importante de l'anisotropie a été observée par WHITNEY et al. Cette différence n'est pas facile à comprendre si on suppose que seule l'intensité moyenne de l'O.D.C. détermine les propriétés supraconductrices.

V.3. - LE DESORDRE DANS L'O.D.C. ET LE RENFORCEMENT DE LA SUPRACONDUCTIVITE.

Les études sous pression ont clairement montré que les paramètres de supraconductivité varient avec l'amplitude de l'O.D.C.. Selon les résultats du chapitre III les défauts d'irradiation agissent fortement sur la cohérence de l'O.D.C. et on peut se demander quelles sont les conséquences d'une telle action. Dans la section V.2.1., nous avons évoqué une question concernant l'homogénéité de l'état supraconducteur. Pour illustrer ce problème nous avons porté sur la figure 44 les transitions supraconductrices, observées par la résistivité, de 2H-$TaS_2$ irradié et d'une couche mince Al-Ge qui a été étudiée par DEUTSCHER et RAPPAPORT [140]. On sait que ce dernier est un supraconducteur granulaire ; la première chute de résistivité est due au passage des grains d'Al à l'état supraconducteur ; la

résistivité diminue ensuite plus lentement lors de l'établissement d'un couplage entre ces grains. 2H-$TaS_2$ irradié serait-il aussi un supraconducteur granulaire, avec des barrières d'état normal entre régions supraconductrices ?

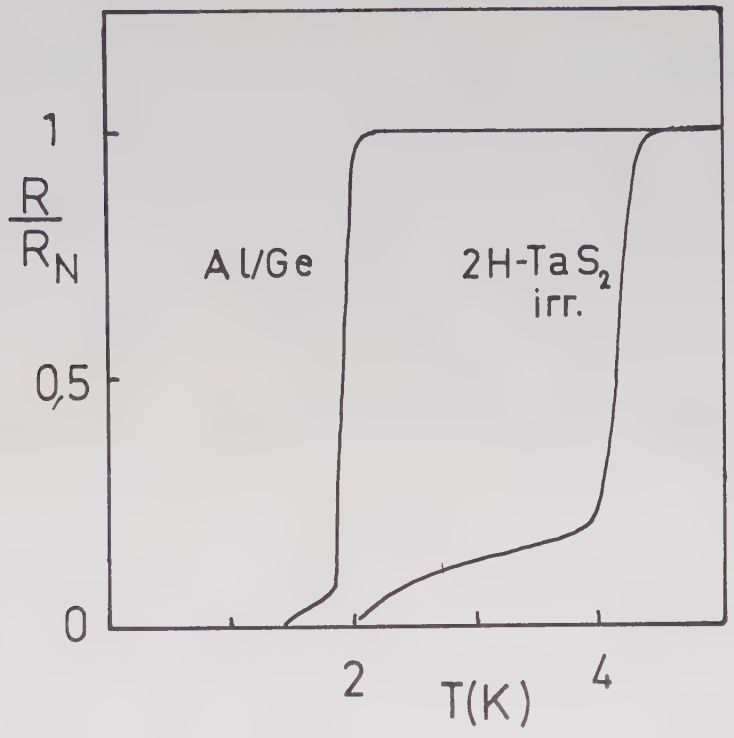



Figure 44 : Comparaison des transitions supraconductrices, observées par résistivité, dans le supraconducteur granulaire Al-Ge [ 140 ] et dans 2H-$TaS_2$ irradié.

Il est évident que des variations spatiales de $T_c$ peuvent être induites par une distribution inhomogène des défauts. Pourtant, dans nos expériences, en irradiant aux électrons, on crée de petits défauts avec une distribution spatiale aléatoire et une concentration uniforme dans tout l'échantillon.

Les résultats du troisième chapitre suggèrent une autre source de l'inhomogénéîté : les domaines et les parois de l'O.D.C. piégée. Dans la littérature on trouve d'autres cas qui indiquent un problème similaire. Par exemple, dans $NbSe_3$ la transition supraconductrice résistive est incomplète [ 141 ... 144 ] et il n'y a pas d'effet Meissner [ 146 ]. Cependant, en supprimant les O.D.C. par pression [ 144 ] ou par dopage [ 143 ] on retrouve un état supraconducteur homogène [ 144 ]. Egalement dans les conducteurs organiques, où les ondes de densité de spins (O.D.S.) rivalisent avec la supraconductivité, les transitions résistives sont larges [ 146, 147 ]. Dans $(TMTSF)_2PF_6$ une transition incomplète était observée après

irradiation par BOUFFARD et al [ 148 ].

V.4. - CONCLUSION.

L'effet des défauts d'irradiation sur la supraconductivité est attendue : les températures critiques augmentent lorsque les défauts perturbent les O.D.C.. Par ailleurs la comparaison avec d'autres formes de désordre met en évidence que cette perturbation n'est pas toujours moyennée d'une façon similaire : à une valeur de $T_c$ donnée l'anisotropie et les longueurs de cohérence Ginsburg-Landau peuvent être très différentes. On peut même observer des transitions résistives typiques d'un système inhomogène formé de grains faiblement couplés. Ces observation suggèrent que les domaines et les parois de l'O.D.C. piégée induisent des variations des paramètres microscopiques de supraconductivité, à une échelle trop grande pour permettre un état macroscopique uniforme.

# VI - CONCLUSION GENERALE

Au commencement de cette étude, une seule chose était certaine : par irradiation on peut désordonner des dichalcogénures si on choisit des particules suffisamment énergétiques. Maintenant nous avons des idées plus précises sur les défauts et leurs effets. En ce qui concerne les défauts eux-mêmes, nous savons que les paires de Frenkel dans le réseau métallique, avec l'interstitiel entre les feuillets, restent stables jusqu'à la température ordinaire. Par ailleurs, nous avons pu évaluer la concentration en défauts, suffisamment bien pour pouvoir apprécier leur effet spécifique. Ainsi nous avons mis en évidence que les défauts d'irradiation sont les plus fortes perturbations qu'on ait pu introduire dans des dichalcogénures jusqu'ici : leurs effets sur les phases à ondes de densité de charge sont bien plus marqués que ceux dûs aux impuretés ou défauts de stoechiométrie.

Cette étude nous a permis de préciser comment se développe le jeu d'interaction entre les défauts, les O.D.C. et le transport électronique de basse dimensionalité. Nous avons vu que les fluctuations d'O.D.C. autour des défauts deviennent prépondérantes lorsque la réduction de la dimensionalité favorise l'instabilité électronique. Par conséquent on s'éloigne de plus en plus d'un comportement métallique habituel ; les collision directes des électrons de conduction avec les défauts ont de moins en moins d'importance en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques de l'O.D.C. ou les propriétés de transport. La déviation à la régle de Matthiessen, la stabilisation d'un état métallique dans le cas d'un isolant à O.D.C., même la localisation induite par les défauts peuvent avoir lieu. Les défauts, en piégeant la phase de l'O.D.C., contrôlent la configuration de l'O.D.C. ; on aboutit alors à une microstructure en domaines d'O.D.C. piégées que nous avons mise en évidence par observations directes dans le microscope électronique.

Notre travail a avancé en parallèle avec les investigations menées par ZUPPIROLI et BOUFFARD sur les conducteurs organiques [ 149 ]. Cela a créé une interaction fructueuse : la similarité des problèmes physiques et les différentes approches expérimentales se sont complétées mutuellement. L'évidence structurale des O.D.C. en présence des défauts, obtenues sur les composés minéraux, a montré que l'intensité de l'O.D.C. persiste malgré la disparition des transitions de phases. Ceci était en accord avec l'hypothèse, appliquée avec succès pour expliquer la conductivité des conducteurs organiques, selon laquelle chaque défaut transforme l'O.D.C. dans un petit volume qui l'entourne. L'effet des défauts sur la microstructure de l'O.D.C. est maintenant visualisé dans le cas de 1T-$TaS_2$, par des observations directes dans le microscope électronique. Cependant, nous ne savons toujours pas où sont situés les défauts d'irradiation par rapport aux défauts de phase de l'O.D.C.

Bien évidemment, beaucoup d'autres questions, particulières aux dichalcogénures ou plus générales, restent à résoudre. Au premier plan, je mettrai quand même une caractérisation plus détaillée de la microstructure des O.D.C. piégées. Ceci apporterait à la compréhension des propriétés de transport et de la supraconductivité dans les phases à O.D.C. désordonnées. Les observations les plus directes pourraient être faites par microscopie électronique, à haute résolution et à basses températures, mais la résonance magnétique nucléaire pourrait aussi renseigner sur l'état microscopique [ 45, 46 ]. Il s'agit d'un vaste domaine de défauts de l'O.D.C. elle même qui commence à s'ouvrir pour l'exploration expérimentale.

REFERENCES

[ 1 ] J.A. WILSON, A.D. YOFFE
Adv. Phys. 18, 193 (1969).

[ 2 ] Voir p. ex. Proceedings of the International Conference on Low Dimensional conductors (Boulder, Colorado, 1981) Molecular Crystals and Liquid Crystals, 77, 79, 81, 83, 85, 86 (1982).

[ 3 ] Physics of Intercalation Compounds, ed. L. Pietronero, E. Tosatti, Springer Series in Solid State Sciences, 38, Springer Verlag 1981.

[ 4 ] J.A. WILSON, F.J. DI SALVO, S. MAHAJAN
Adv. Phys. 24, 117 (1975).

[ 5 ] Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Tomes I à VI, D. Reidel Publishing Company, 1976-79.

[ 6 ] J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO, S. AMELINCKX
Phys. Stat. Sol. (a) 26, 359 (1974) ; 26, 585 (1974).

[ 7 ] M. MOLINIE
Thèse Docteur-ès-Sciences, Université de Nantes, 1977.

[ 8 ] Intercalated Layer Materials, ed. F. Levy, tome VI, réf. 5.

[ 9 ] J. ROUXEL - Rev. Inorg. Chem. 1, 245 (1979).
M.S. WHITTINGHAM - Progr. Sol. St. Chem. 12, 41 (1978).

[ 10 ] S.S.P. PARKIN, R.H. FRIEND
Physica 99B, 219 (1980).

[ 11 ] A. MEERSCHAUT, M. SPIESSER, J. ROUXEL, O. GOROCHOV
J. Sol. St. Chem. 31, 31 (1980).

[ 12 ] O. GOROCHOV, A. LE BLANC-SOREAU, J. ROUXEL, P. IMBERT, G. JEHANNO
Phil. Mag. 43, 621 (1981).

[ 13 ] R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS, F. JELLINEK
J. Sol. St. Chem. 3, 56 (1971).

[ 14 ] L.F. MATTHEISS
Phys. Rev. B8, 3719 (1973).

[ 15 ] H.W. MYRON, A.J. FREEMAN
Phys. Rev. B11, 2735 (1975).

[ 16 ] G. WEXLER, A.M. WOOLLEY
J. Phys. C. : Solid State Phys. 9, 1185 (1976).

[ 17 ] A.M. WOOLLEY, G. WEXLER
J. Phys. C. : Solid State Phys. 10, 2601 (1977).

[ 18 ] D.W. BULLET
J. Phys. C. : Solid State Phys. 11, 4501 (1978).

[ 19 ] A. ZUNGER, A.J. FREEMAN
Phys. Rev. B19, 6001 (1979).

[ 20 ] N.V. SMITH, M.M. TRAUM
Phys. Rev. B11, 2087 (1975).

[ 21 ] H.P. HUGHES, C. WEBB, P. WILLIAMS
J. Phys. C. : Solid State Phys. 13, 1125 (1980).

[ 22 ] R. MAMY, P. THIRY, G. VACHIER, A. COUGET
J. de Physique Lettres 42, L79 (1981).

[ 23 ] R.A. POLLAK, D.E. EASTMAN, F.J. HIMPSEL, P. HEIMANN, B. REIHL
Phys. Rev. B24, 7435 (1981).

[ 24 ] P.D. HAMBOURGER, F.J. DI SALVO
Physica 99B, 173 (1980).

[ 25 ] J. EDWARDS, R.F. FRINDT
J. Phys. Chem. Solids, 32, 2217 (1971).

[ 26 ] A.W. OVERHAUSER
Phys. Rev. B3, 3173 (1971).

[ 27 ] A. GUINIER
Théorie et technique de la radiocristallographie (p. 539), Dunod, Paris 1956.

[ 28 ] R. PEIERLS
dans Quantum Theory of Solids, Oxford University Press, 1955.

[ 29 ] J. LABBE, J. FRIEDEL
J. de Physique, 27, 708 (1966).

[ 30 ] A.W. OVERHAUSER
Phys. Rev. 167, 691 (1968).

[ 31 ] S.K. CHAN, V. HEINE
J. Phys. F. : Metal Phys. 3, 795 (1973).

[ 32 ] J. FRIEDEL
dans Electron Phonon Interactions and Phase Transitions, Ed. Riste, Plenum Press, 1977.

[ 33 ] R.H. FRIEND, D. JEROME
J. Phys. C. : Solid State Phys. 12, 1441 (1979).

[ 34 ] H.W. MYRON, J. RATH, A.J. FREEMAN
Phys. Rev. B15, 885 (1977).

[ 35 ] C. ROUCAU, R. AYROLES, P. MONCEAU, L. GUEMAS, A. MEERSCHAUT, J. ROUXEL
Phys. Stat. Sol. (a) 62, 483 (1981).

[ 36 ] F.J. DI SALVO
dans Electron Phonon Interactions and Phase Transitions (réf. 32).

[ 37 ] W. KOHN
Phys. Rev. Lett. 2, 393 (1952).

[ 38 ] D.E. MONCTON, J.D. AXE, F.J. DI SALVO
Phys. Rev. Lett. 34, 734 (1975).

[ 39 ] D.E. MONCTON, J.D. AXE, F.J. DI SALVO
Phys. Rev. B16, 801 (1977).

[ 40 ] J. FRENKEL, T. KONTOROVA
Phys. Z. Sowjetunion, 13, 1 (1938).

[ 41 ] W.L. Mc MILLAN
Phys. Rev. B12, 1187 (1975).

[ 42 ] P. BAK, V.J. EMERY
Phys. Rev. Lett. 36, 978 (1976).

[ 43 ] K. NAKANISHI, H. SHIBA
J. Phys. Soc. Japan, 43, 1839 (1977).
J. Phys. Soc. Japan, 44, 1465 (1977).

[ 44 ] W.L. Mc MILLAN
Phys. Rev. B14, 1496 (1976).

[ 45 ] C. BERTHIER, D. JEROME, P. MOLINIE
J. Phys. C. : Solid State Phys. 11, 797 (1978).

[ 46 ] B.H. SUITS, J. COUTURIE, C.P. SLICHTER
Phys. Rev. B23, 5142 (1981).

[ 47 ] C.H. CHEN, J.M. GIBSON, R.M. FLEMING
Phys. Rev. Lett. 47, 723 (1981).
Phys. Rev. B26, 184 (1982).

[ 48 ] K.K. FUNG, S. Mc KERNAN, J.W. STEEDS, J.A. WILSON
J. Phys. C. : Solid State Phys. 14, 5417 (1981).

[ 49 ] W.L. Mc MILLAN
Phys. Rev. B16, 643 (1977).

[ 50 ] A.S. BARKER, J.A. DITZENBERGER, F.J. DI SALVO
Phys. Rev. B12, 2049 (1975).

[ 51 ] C. HAAS
Solid State Commun. 26, 709 (1978).

[ 52 ] J.E. INGLESFIELD
J. Phys. C. : Solid State Phys. 13, 17 (1980).

[ 53 ] L.D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ
dans Statistical Physics, Pergamon Press, 1958.

[ 54 ] S. BOUFFARD
Thèse Docteur-ès-Sciences, Université Paris-Sud, Orsay, 1981.

[ 55 ] L. ZUPPIROLI
Rad. Effects, 62, 53 (1982).

[ 56 ] F.J. DI SALVO, J.A. WILSON, B.G. BAGLEY, J.V. WASZCZAK
Phys. Rev. B12, 2220 (1976).

[ 57 ] B.R. PATTON, L.J. SHAM
Phys. Rev. Lett. 31, 631 (1973).

[ 58 ] H. SCHUSTER
Solid State Commun. 14, 127 (1974).

[ 59 ] L.J. SHAM, B.R. PATTON
Phys. Rev. B13, 3151 (1976).

[ 60 ] T. TSUZUKI, K. SASAKI
Solid State Commun. 33, 1063 (1980) ; 34, 219 (1980).

[ 61 ] R. COMES
dans Highly conducting 1-dimensional solids (ed. J.T. Devreese, R.P. Evrand, V.E. Van Doren, Plenum Press, 1979) fait l'historique de ces évènements.

[ 62 ] Fundamental aspects of radiation damage in metals, Vol. I, II.
Proceeding of an International Conference at Gatlinburg, Tennessee, U.S.A., 1975. USERDA Conf. 751006 P1 et P2.

[ 63 ] N.F. MOTT, H.S.W. MASSEY
The theory of Atomic Collisions - Oxford University Press, (Oxford), 1949.

[ 64 ] L. ZUPPIROLI
Défauts ponctuels dans les solides, Editions de Physique (Orsay), 1978.

[ 65 ] M.T. ROBINSON
Phil. Mag. 12, 741 (1975) - 17, 639 (1969).

[ 66 ] P. SIGMUND
Rad. Effects, 1, 15 (1969).

[ 67 ] G.H. KINCHIN, R.S. PEASE
Rep. Prog. Phys. 18, 1 (1955).

[ 68 ] D. LESUEUR
Phil. Mag. A44, 905 (1981).

[ 69 ] O.S. OEN
ORNL Report 3813 (1965) - 4897 (1973).

[ 70 ] M. BAYARD, M.J. SIENKO
J. Sol. St. Chem. 19, 325 (1976).

[ 71 ] C.F. VAN BRUGGEN, C. HAAS
Sol. St. Commun. 20, 251 (1976).

[ 72 ] L.F. SCHNEEMEYER
Thèse Université de Cornell, Etats-Unis (1978).

[ 73 ] A.H. THOMPSON, B.G. SILBERNAGEL
Phys. Rev. B19, 3420 (1979).

[ 74 ] F.J. DI SALVO, J.V. WASZCZAK
Phys. Rev. B23, 454 (1981).

[ 75 ] B.G. SILBERNAGEL, A.H. THOMPSON, F.R. GAMBLE
AIP Conf. Proc. 24, 380 (1975).

[ 76 ] C.B. SCRUBY, P.M. WILLIAMS, G.S. PARRY
Phil. Mag. 31, 255 (1975).

[ 77 ] J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO, S. AMELINCKX
Phys. Stat. Sol. (a) 26, 359 (1974)
26, 585 (1974)
36, 757 (1976)
42, 565 (1977).

[ 78 ] K. NOTO, S. MOROSHASHI, K. ARIKAWA, Y. MUTO
Physica 99B, 204 (1980).

[ 79 ] F.J. DI SALVO, J.V. WASZCZAK
J. de Physique 37, C4-157 (1976).

[ 80 ] F.J. DI SALVO, J.A. WILSON, J.V. WASZCZAK
Phys. Rev. Lett. 36, 885 (1976).

[ 81 ] Résultats non publiés obtenus en collaboration avec G. MIHALY.

[ 82 ] L. ZUPPIROLI
dans "Extended Linear Chain Compounds" ed. by J.S. MILLER (à paraître).

[ 83 ] R.H. FRIEND, D. JEROME, D.M. SCHLEICH, P. MOLINIE
Sol. State Commun. 27, 169 (1978).

[ 84 ] Ces résultats ont été discutés p. ex. par G.A. WIEGERS
J. Phys. C. 14, 4225 (1981).

[ 85 ] J. ZITTARTZ
Phys. Rev. 164, 575 (1967).

[ 86 ] A. ABRIKOSOV, L. GORKOV
Sov. Phys. JETP 12, 1243 (1961).

[ 87 ] J.A.R. STILES, D. Ll. WILLIAMS, M.J. ZUCKERMANN
J. Phys. C. : Solid State Phys. 9, L489 (1976).

[ 88 ] J.R. LONG, S.P. BOWEN, N.E. LEWIS
Solid. State Commun. 22, 363 (1977).

[ 89 ] D.J. HUNTLEY, F.J. DI SALVO, T.M. RICE
J. Phys. C. : Solid State Phys. 11, L767 (1978).

[ 90 ] D.J. HUNTLEY, R.F. FRINDT
Can. J. Phys. 52, 861 (1974).

[ 91 ] Evidence expérimentale de cela a été observé par résonance magnétique nucléaire dans 2H-$NbSe_2$, réf. 45.

[ 92 ] A.D. BRUCE, R.A. COWLEY
Adv. Phys. 29, 219 (1980).

[ 93 ] H. SCHMIDT, F. SCHWABL
Phys. Lett. A61, 476 (1978).

[ 94 ] Y. IMRY, S.K. MA
Phys. Rev. Lett. 35, 1399 (1975).

[ 95 ] H. FUKUYAMA, P.A. LEE
Phys. Rev. B17, 535 (1978).

[ 96 ] A.D. BRUCE, R.A. COWLEY
J. Phys. C. : Solid State Phys. 11, 3609 (1978).

[ 97 ] A.B. HARRIS
J. Phys. C. : Solid State Phys. 7, 1671 (1974).

[ 98 ] Y. IMRY, M. WORTIS
Phys. Rev. B19, 3580 (1979).

[ 99 ] J.E. GRAEBNER
Sol. State Commun. 21, 353 (1977).

[ 100 ] J.A. WILSON
Phys. Rev. B15, 5748 (1977).

[ 101 ] J.E. GRAEBNER, M. ROBBINS
Phys. Rev. Lett. 36, 422 (1976).

[ 102 ] P.D. HAMBOURGER
Phys. Rev. B15, 1640 (1977).

[ 103 ] P.D. HAMBOURGER, N.E. LEWIS
Sol. State Commun. 28, 187 (1978).

[ 104 ] M. IKEBE, S. MOROHASHI, Y. MUTO
Sol. State Commun. 34, 205 (1980).

[ 105 ] J. BASS
Adv. Phys. 21, 431 (1972).

[ 106 ] P. FAZEKAS, E. TOSATTI
Phil. Mag. B39, 229 (1979).

[ 107 ] F.J. DI SALVO, J.E. GRAEBNER
Sol. State Commun. 23, 825 (1977).

[ 108 ] N. KOBAYASHI, Y. MUTO
Sol. State Commun. 30, 337 (1979).

[ 109 ] L. FORRO
Thèse de troisième cycle, Université Paris-Sud, Orsay, 1982.

[ 110 ] L. FORRO, A. JANOSSY, L. ZUPPIROLI
J. de Physique 43, 977 (1982).

[ 111 ] L. ZUPPIROLI, S. BOUFFARD, K. BECHGAARD, B. HILTI, C.W. MAYER
Phys. Rev. B22, 6035 (1980).

[ 112 ] L. ZUPPIROLI, S. BOUFFARD
J. de Physique 41, 291 (1980).

[ 113 ] E.M. CONWELL, N.C. BANIK
Phys. Rev. B26, 530 (1982).

[ 114 ] L. FORRO, L. ZUPPIROLI, J.P. POUGET, K. BECHGAARD
Phys. Rev. B à paraître

[ 115 ] P.W. ANDERSON
J. Phys. Chem. Sol. 11, 26 (1959).

[ 116 ] D. JEROME, C. BERTHIER, P. MOLINIE, J. ROUXEL
J. de Physique 37, C4-125 (1976).

[ 117 ] D.W. MURPHY, F.J. DI SALVO, G.W. HULL, J.V. WASZCZAK, S.F. MAYER,
G.R. STEWART, S. EARLY, J.V. ACRIVOS, T.H. GEBALLE
J. Chem. Phys. 62, 967 (1975).

[ 118 ] D.A. WHITNEY, R.M. FLEMING, R.V. COLEMAN
Phys. Rev. B15, 3405 (1977).

[ 119 ] T.F. SMITH, R.N. SHELTON, R.E. SCHWALL
J. Phys. F. : Metal Phys. 5, 1713 (1975).

[ 120 ] S.F. MEYER, R.E. HOWARD, G.R. STEWART, J.V. ACRIVOS, T.H. GEBALLE
J. Chem. Phys. 62, 4411 (1975).

[ 121 ] W.A. LITTLE
Phys. Rev. 134, 1416 (1964).

[ 122 ] L.N. BULAEVSKII
Soviet. Phys. Usp. 18, 514 (1976).

[ 123 ] C. BERTHIER, P. MOLINIE, D. JEROME
Sol. St. Comm. 18, 1393 (1976).

[ 124 ] R. DELAPLACE, P. MOLINIE, D. JEROME
J. de Physique Lettres 37, L13 (1976).

[ 125 ] J. FRIEDEL
J. de Physique Lettres 36, L279 (1975).

[ 126 ] C.A. BALSEIRO, L.M. FALICOV
Phys. Rev. B20, 4457 (1979).

[ 127 ] G.S. GREST, K. LEVIN, M.J. NASS
Phys. Rev. B25, 4562 (1982).

[ 128 ] J. SOLYOM
Adv. Phys. 28, 201 (1979).

[ 129 ] D. JEROME, H. SCHULZ
Adv. Phys. 31, 299 (1982).
K. BECHGAARD, D. JEROME
Scient. Am. Juillet 1982.

[ 130 ] R.A. KLEMM, A. LUTHER, M.R. BEASLEY
Phys. Rev. B12, 877 (1975).

[ 131 ] J.L. VICENT, S.J. HILLENIUS, R.V. COLEMAN
Phys. Rev. Lett. 44, 892 (1980).

[ 132 ] J.C. TSANG, M.W. SCHAFER, B.L. CROWDER
Phys. Rev. B11, 155 (1975).

[ 133 ] Inhomogeneous Superconductors - ed. D.U. GUBSER, T.L. FRANCAVILLA, S.A. WOLF, J.R. LEIBOWITZ
AIP - Conf. Proc. 58 (1980).

[ 134 ] Ces valeurs varient souvent d'un échantillon à l'autre. Les chiffres donnés ont été pris d'une tabulation présentée dans réf. 4. Par ailleurs, les transitions sont souvent larges. Ceci a été démontré dans le cas de 2H-$TaS_2$ par des mesures de la chaleur spécifique
P. GAROCHE, P. MANUEL, J.J. VEYSSIE, P. MOLINIE
J. Low Temp. Phys. 30, 323 (1978).

[ 135 ] Superconductivity - ed. R. PARKS (Marcel Dekker, New-York, 1969).

[ 136 ] M. IKEBE, K. KATAGIRI, K. NOTO, Y. MUTO
Physica 99B, 200 (1980).

[ 137 ] J. HAUSER, M. ROBBINS, F.J. DI SALVO
Phys. Rev. B8, 1038 (1973).

[ 138 ] E.A. ANTONOVA, S.A. MEDVEDEV, I.Y. SHEBALIN
Sov. Physics JETP 30, 181 (1970).

[ 139 ] Y. MUTO, Y. OKADA, N. KOBAYASHI, N. TOYOTA, M. IKEBE
J. de Physique 39, C6-458 (1978).

[ 140 ] G. DEUTSCHER, M.L. RAPPAPORT
J. de Physique 39, C6-581 (1978).

[ 141 ] P. HAEN, F. LAPIERRE, P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO, J. RICHARD
Sol. State Commun. 26, 725 (1978).

[ 142 ] C.M. BASTUSCHECK, R.A. BUHRMAN, J.D. KULICK, J.C. SCOTT
Sol. State Commun. 36, 983 (1980).

[ 143 ] W.W. FULLER, P.M. CHAIKIN, N.P. ONG
Phys. Rev. B24, 1333 (1981).

[ 144 ] A. BRIGGS, P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO, M. RIBAULT, J. RICHARD
J. de Physique, 42, 1453 (1981).

[ 145 ] R.A. BUHRMAN, C.M. BASTUSCHECK, J.C. SCOTT, J.D. KULICK
dans réf. 133.

[ 146 ] S.S.P. PARKIN, M. RIBAULT, D. JEROME, K. BECHGAARD
J. Phys. C. : Solid State Phys. 14, L445 (1980).

[ 147 ] D.U. GUBSER, W.W. FULLER, T.O. POEHLER, D.O. COWAN, M. LEE, R.S. POTEMBER, L.Y. CHIANG, A.N. BLOCH
Phys. Rev. B24, 478 (1981).

[ 148 ] S. BOUFFARD, M. RIBAULT, R. BRUSETTI, D. JEROME, K. BECHGAARD
J. Phys. C. : Solid State Phys. 15, 2951 (1982).

[ 149 ] L. ZUPPIROLI, H. MUTKA, S. BOUFFARD
Int. Conf. on Low Dimensional Conductors 1981, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 85, 1 (1982).

*Manuscrit reçu le 18 janvier 1983*

ANNEXE I

Radiation Effects 1983 (sous presse)

# DISPLACEMENT THRESHOLD ENERGIES IN BINARY COMPOUNDS : AMORPHOUS METALLIC ALLOY $Fe_{75}B_{25}$, LOW DIMENSIONAL CONDUCTORS $TaS_2$ AND $TaS_3$, HOMOGENEOUS INTERMEDIATE VALENCE COMPOUND SmS.

D. LESUEUR, J. MORILLO, H. MUTKA
SESI, CEN, B.P. n° 6, 92260 FONTENAY-AUX-ROSES, FRANCE.
A. AUDOUARD, J.C. JOUSSET
Laboratoire de Métallurgie, I.N.S.T.N., B.P. n° 6, 91190 GIF-SUR-YVETTE, FRANCE.

RESUME

Nous présentons une méthode générale pour l'évaluation des sections efficaces de déplacements dans des composés binaires sous irradiation aux électrons, en supposant un modèle de déplacement à une seule marche pour les deux espèces. Nous exploitons les tableaux d'OEN et un calcul récent sur les cascades de déplacement dans cibles polyatomiques pour obtenir la section efficace de déplacement pour chaque espèces d'atomes. Nous utilisons cette méthode pour analyser des résultats expérimentaux concernant $Fe_{75}B_{25}$, $TaS_2$, $TaS_3$ et SmS, et déterminer les énergies de seuil de déplacement de Fe, Ta et Sm dans ces composés.

ABSTRACT

We present a general method for evaluation of the displacement cross-sections in binary compounds irradiated with electrons, supposing a single step displacement model for each atom species. With the help of OEN's tables and a recent calculation on displacement cascades in polyatomic solids the total displacement cross-sections for each kind of atoms are obtained. We use this method to analyze experimental results on $Fe_{75}B_{25}$, on $TaS_2$, $TaS_3$ and SmS, and to determine the displacement threshold energies of Fe, Ta and Sm in these compounds.

ANNEXE II

J. Phys. C: Solid State Phys., 15 (1982) 6305–6319. Printed in Great Britain

# Irradiation-induced defects in layered dichalcogenides: the case of $VSe_2$

H Mutka† and P Moliniè‡

† Section d'Etude des Solides Irradiés, Centre d'Etudes Nucléaires, BP 6, F-92260, Fontenay-aux-Roses, France

‡ Laboratoire de Chimie des Solides, Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex, France

Received 11 March 1982, in final form 10 June 1982

**Abstract.** The properties of electron-irradiation-induced defects in $VSe_2$ are studied by electronic transport, magnetic susceptibility and lattice parameter measurements. A well defined magnetic defect exists in the irradiated samples and it is identified as a V interstitial between the $VSe_2$ sandwiches in analogy with the previous interpretations on the non-stoichiometric $V_{1+x}Se_2$. Lattice parameter measurement suggest a strong volume relaxation due to vacancies in V layers. Transport properties show a deviation from Matthiessen's rule which seems to stem from the interaction of the defects with the charge-density waves.

The results are compared with observations made on other metallic layered dichalcogenides in which the irradiation defects can be considered similar with respect to local crystallography. It turns out that the effects of the defects are strongest in the material with the strongest inherent charge-density waves. Substitutional disorder often has more subtle effects: only substitution by group VIIIB metals is comparable with the irradiation-induced defects.

Résumé

Nous avons poursuivi l'étude des défauts d'irradiation dans les dichalcogénures aux propriétés métalliques lamellaires au cas de $VSe_2$. Nous avons effectué les mesures de propriétés de transport électronique, de susceptibilité magnétique et de paramètres cristallins . Les résultats obtenus éclairent de maintes façons les propriétés des défauts dans cette famille de composés. Premièrement, les mesures magnétiques ont révélé l'existence d'un défaut magnétique qui semble être l'interstitiel de vanadium entre les couches de la structure ; ce défaut a déjà été observé dans les composés non stoechiométriques $V_{1+x}Se_2$. Cette observation nous permet une mesure précise des concentrations en défauts, non seulement des interstitiels de vanadium mais aussi des lacunes qu'ils laissent dans les couches de $VSe_2$. Deuxièmement, la comparaison de paramètres cristallins de $V_{1+x}Se_2$ et $VSe_2$ irradié a mis en évidence une forte relaxation de volume (-0,5 volume de maille) lié aux lacunes du réseau vanadium. En conséquence on s'attend à d'autres phénomènes importants liés aux lacunes. Ceux-ci sont bien visibles dans les propriétés de transport et lors des transitions de phase associées aux ondes de densité de charge. Une comparaison avec les propriétés d'autres dichalcogénures irradiés montre que, effectivement, la force des défauts d'irradiation est liée à l'intensité des ondes de densité de charge. Nous concluons que l'effet principal des défauts d'irradiation se manifeste au piégeage de l'onde de densité de charge, contrairement à certains défauts substitutionnels qui ont des effets plus subtils.

# ANNEXE III

Solid State Communications, Vol.33, pp.1083-1086.
Pergamon Press Ltd. 1980. Printed in Great Britain.

## LATTICE CONTRACTION IN ELECTRON IRRADIATED 1T-$TaS_2$

H. MUTKA

Section d'Etude des Solides Irradiés
C.E.N. - B.P. N° 6 - 92260 Fontenay-aux-Roses (France)

and

P. MOLINIE

Laboratoire de Chimie des Solides, L.A. 279
Université de Nantes (France)

(Received 22 January 1980 by M. Balkanski)

A strong volume contraction of $0.2 \pm 0.1$ unit cell volumes per displaced atom has been observed in electron irradiated 1T-$TaS_2$. It happens along the c-axis and is explained as a consequence of an increase in the interlayer coupling caused by the metallic interstitials in the Van der Waals gap. Simultaneous resistivity measurements revealed the suppression of the ordered charge density wave phases. The volume effect causing this suppression is one order of magnitude smaller than under external pressure[13,14]. This suggests that the defects perturb the charge density waves mostly locally.

Résumé

Le dichalcogénure 1T-$TaS_2$, "métal" bidimensionnel a été irradié aux électrons de 2,5 MeV d'un accélérateur Van de Graaff. Le paramètre cristallin a été mesuré en fonction de la dose d'irradiation dans les directions c et a. Contrairement à ce qui est observé habituellement dans un métal, même anisotrope, ce matériau se contracte sous irradiation. Suivant a, le paramètre dans le plan conducteur, 1T-$TaS_2$ se dilate sous irradiation ($\Delta a/a = 0,03 \pm 0,03$ dpa$^{-1}$). Mais la forte contraction suivant c ($\Delta c/c = -\ 0,2 \pm 0,03$ dpa$^{-1}$) domine et donne une variation de volume $\Delta V = -\ 0,2 \pm 0,1$ volumes de maille par atome déplacé. Nous pensons que ce sont les défauts interstitiels Ta placés entre les feuillets $TaS_2$, qui écrantent la répulsion transversale et créent ainsi cet effet.

Les mesures de résistivité électrique montrent que ces défauts suppriment la mise en ordre des ondes de densité de charge, ce qui arrive aussi sous pression externe [13]. En utilisant les constantes élastiques déterminées par diffusion de neutrons [14] nous trouvons que la variation volumique correspondante est d'un ordre de grandeur plus forte que sous irradiation. Nous pouvons ainsi déduire que les défauts agissent localement sur l'onde de densité de charge et non pas en modifiant la valeur moyenne de c.

ANNEXE IV

PHILOSOPHICAL MAGAZINE B, 1982, VOL. 45, No. 3, 361-373

# The pinning of the charge density wave to irradiation-induced defects
## Electron diffraction study of 1T-$TaS_2$ and $TaS_3$

By H. MUTKA, N. HOUSSEAU and L. ZUPPIROLI
Section d'Etude des Solides Irradiés, Centre d'Etudes Nucléaires,
B.P. No. 6, 92260 Fontenay-aux-Roses, France

and J. PELISSIER
Département de Métallurgie, Centre d'Etudes Nucléaires,
85 X, 38041 Grenoble France

[Received 15 June 1981 and accepted 18 August 1981]

ABSTRACT

Electron diffraction patterns from neutron- and electron-irradiated samples together with *in situ* observations in a high-voltage electron microscope have been used to follow the effects of disorder on the periodic lattice distortion (PLD) associated with the charge density wave (CDW) in the quasi two-dimensional conductor 1T-$TaS_2$ and in the quasi one-dimensional conductor $TaS_3$. The pinning of the CDW to a low concentration of irradiation-induced defects, of the order of $10^{-3}$ displacements per Ta atom (d.p.Ta), suppresses the commensurate CDW locked-in to the lattice in 1T-$TaS_2$ and the three-dimensional ordering of the CDW in $TaS_3$. With increasing disorder the CDW loses more and more of its flexibility, this leads finally to a defect-dominated strongly incoherent distortion which has no temperature dependence. Even at high doses (a few $10^{-1}$ d.p.Ta in 1T-$TaS_2$) the distortion is still present and the position of the diffuse scattering that it produces ($q = 2k_F$) is the same as in the pure sample at high temperatures, indicating no change in the band filling arising from irradiation-induced defects.

Résumé

Nous avons étudié les effets du désordre sur la distorsion périodique du réseau associée aux ondes de densité de charge dans 1T-$TaS_2$ et $TaS_3$. Pour cela nous avons enregistré des diagrammes de diffraction électronique d'échantillons irradiés aux électrons et aux neutrons rapides. Nous avons aussi suivi l'évolution des distortions par observations "in situ" dans un microscope électronique à très haute tension (1 MV) à des températures allant de 7 à 300 K. Ces expériences ont mis en évidence l'ancrage de l'onde de densité de charge par les défauts. Une fraction de quelques $10^{-3}$ tantales déplacés détruit la cohérence des distortions. Dans le 1T-$TaS_2$ la surstructure commensurable de basse température est ainsi supprimée et dans le $TaS_3$ on observe une disparition de la cohérence transversale des ondes de densité de charge qui retrouvent leur caractère unidimensionnel de haute température. Même aux plus fortes doses (une fraction de 10% de tantale déplacé) les distortions restent visibles en diffraction mais elles sont devenues très incohérentes et n'évoluent plus avec la température.

ANNEXE V

Philosophical Magazine 1983 (sous presse)

# THE PINNING OF THE CHARGE DENSITY WAVE TO IRRADIATION-INDUCED DEFECTS. SATELLITE REFLECTION DARK FIELD MICROGRAPHS OF 1T-$TaS_2$

by

H. MUTKA and N. HOUSSEAU

Section d'Etude des Solides Irradiés
Centre d'Etudes Nucléaires
B.P.6 F-92260 Fontenay-aux-Roses France

A B S T R A C T

The configuration of the charge density wave (CDW) in presence of irradiation induced lattice defects is studied in 1T-$TaS_2$. Dark field electron micrographs are obtained using CDW satellite reflections in a wide range of temperature (100 K... 370K) and defect concentration (from below $10^{-4}$ up to $3 \times 10^{-2}$ atomic fraction of displaced Ta). Due to the pinning effect of the defects the existence of microdomains and phase defects of the CDW is closely correlated to the number of defects in the atom lattice.

Résumé

Nous avons étudié la microstructure des ondes de densité de charge (O.D.C.) dans 1T-$TaS_2$, en présence de défauts produits par irradiation. Des clichés de microscopie électronique ont été obtenus à partir de réflexions associées à l'O.D.C. pour des concentrations en défauts jusqu'à $3 \times 10^{-2}$ fraction atomique. Les observations ont été faites à des températures allant de 100 à 370 K.

La création de domaines et de défauts de phase de l'O.D.C. est observée dans les échantillons irradiés. Il s'agit d'un phénomène de piégeage de l'O.D.C. par les défauts. Ainsi, au fur et à mesure que la concentration en défauts augmente, la thermodynamique de l'O.D.C. devient contrôlée par les défauts.

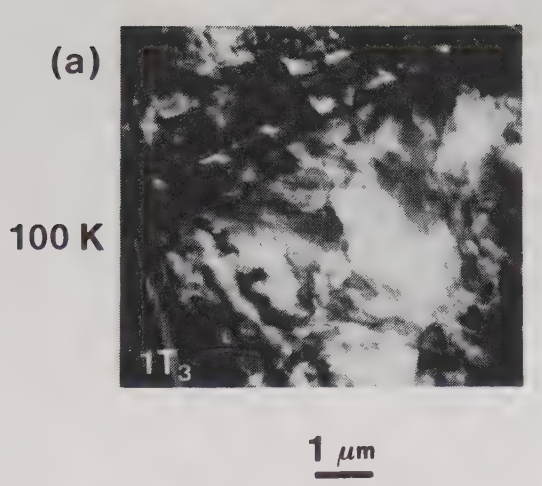



Fig. 1 : Micrographies en champ sombre dans les trois phases à O.D.C.
(a) $1T_3$, domaines commensurables
(b) $1T_2$ et $1T_1$ : les phases presque commensurable et incommensurable sont séparées par une paroi nette.
Dans la phase $1T_2$ on peut voir des défauts, p.ex. à l'endroit indiqué par la flèche.

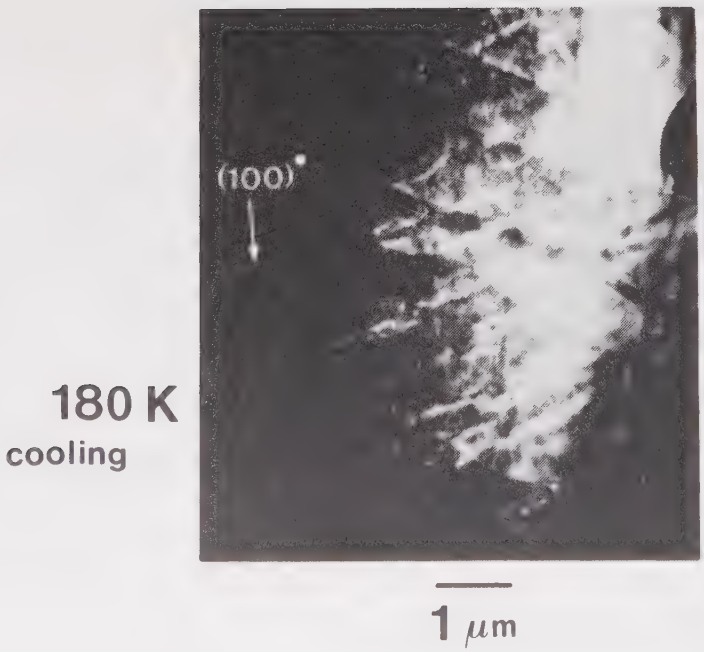



Fig. 2 : Sillages créés par des défauts mobiles de l'O.D.C., à l'approche de la transition $1T_2 \rightarrow 1T_3$.

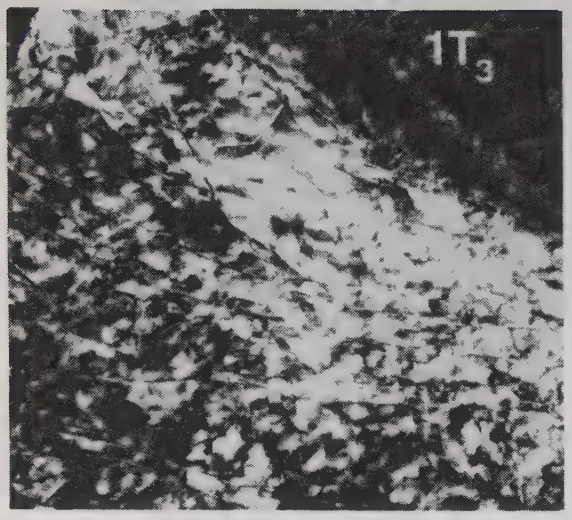



Fig. 3 : Après une légère irradiation les domaines commensurables sont beaucoup plus petits que dans l'échantillon non-irradié de la Fig. 1(a).

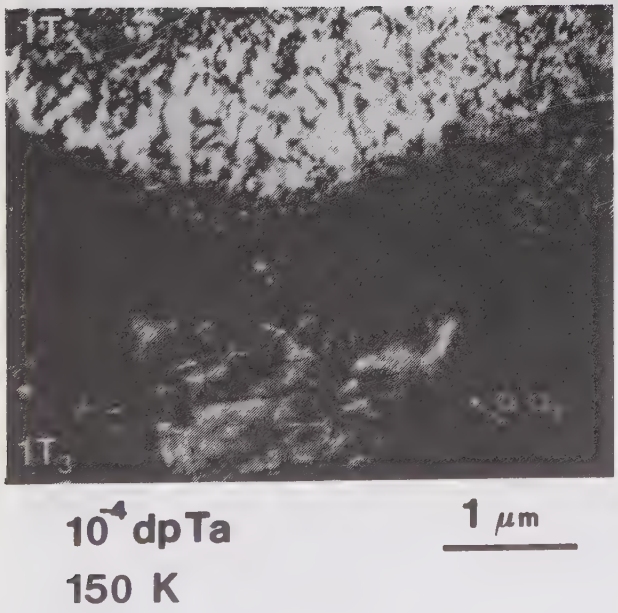



Fig. 4 : Une paroi $1T_3/1T_3$ dans l'échantillon faiblement irradié. Le contraste strié est une interférence de Moiré due à deux distorsion du réseau qui se recouvrent. Les stries sont perpendiculaires au vecteur $Q-Q_c$, différence entre les deux vecteurs de distorsion.

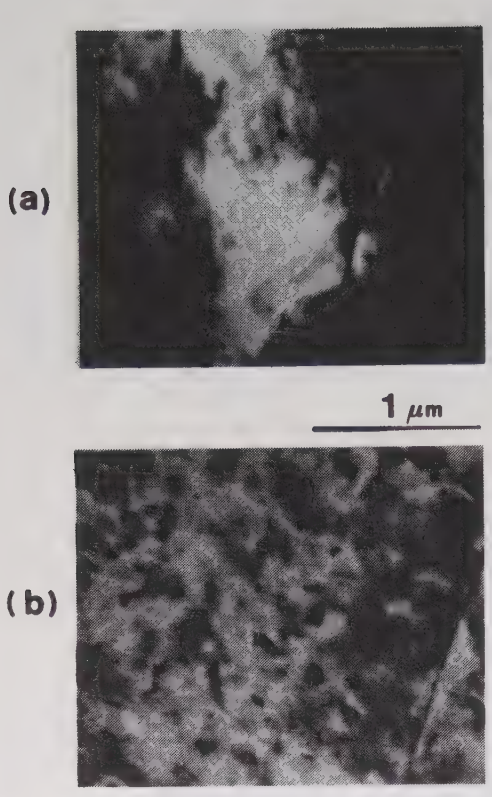



Fig. 5 : La densité de défauts dans la phase $1T_2$ augmente avec la dose d'irradiation comme l'on voit en comparant ces deux micrographies obtenues (a) dans l'échantillon pur et (b) après irradiation à la dose de $10^{-3}$ dpTa (b).

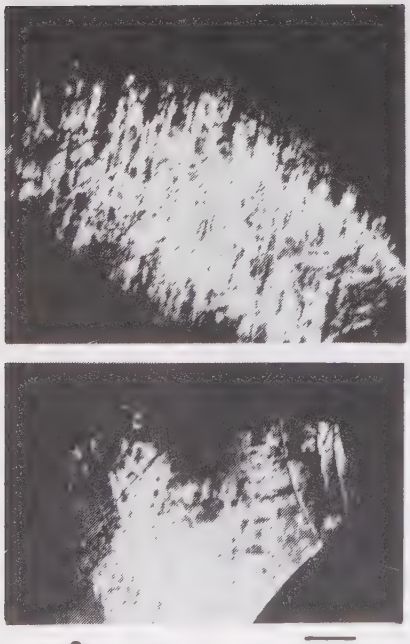



Fig. 6 : A basse température les échantillons avec $10^{-3}$ dpTa ont une configuration statique qui est très similaire a celle observée dans l'échantillon pur tout près de la transition $1T_2 \rightarrow 1T_3$ (Fig. 2).

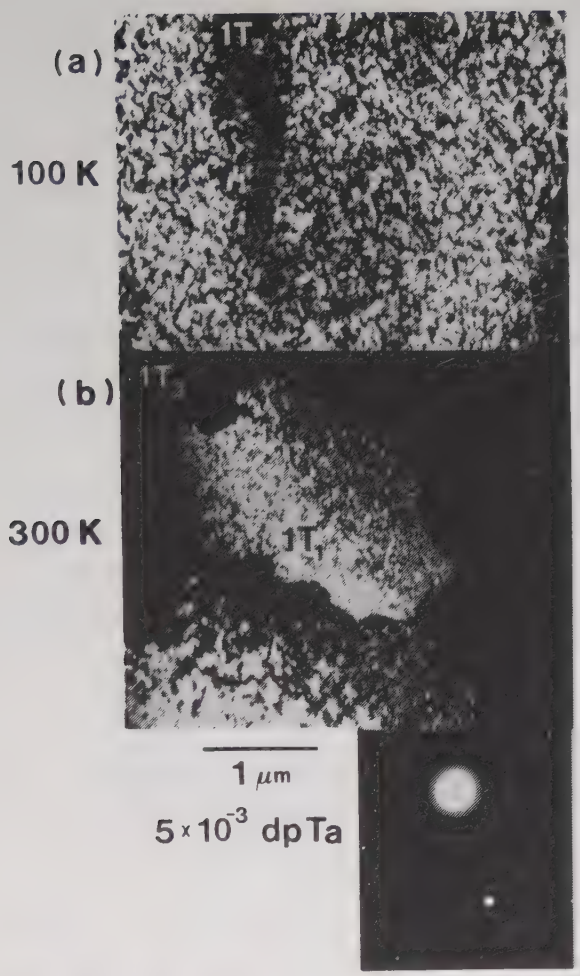



Fig. 7 : Après une irradiation jusqu'à $5 \times 10^{-3}$ dpTa l'O.D.C. est très granulaire aussi bien a 100 K qu'à 300 K. On peut aussi voir que les parois entre les phases $1T_1$ et $1T_2$ ont perdu les contours nets observés dans l'échantillon pur (Fig. 1 (b)).

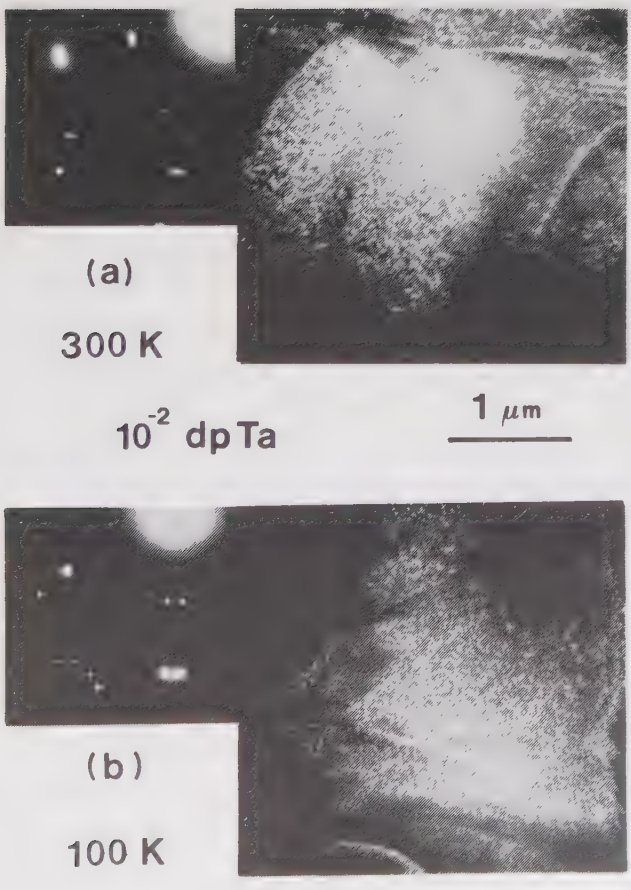



Fig. 8 : Après la dose de $10^{-2}$ dpTa les images à 300 K et à 100 K sont très similaires malgré la variation du diagramme de diffraction avec la température.

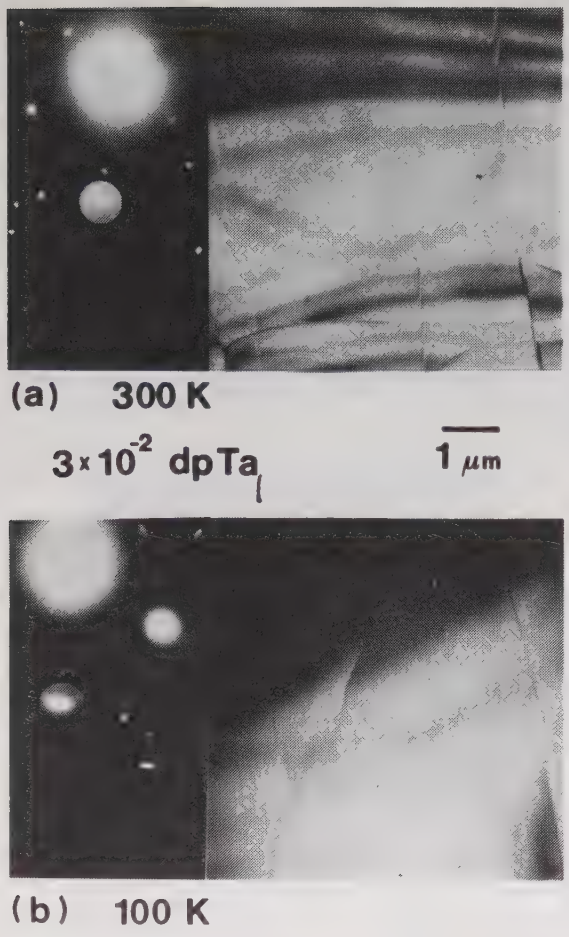



Fig. 9 : Dans l'échantillon irradié jusqu'à 3 x $10^{-2}$ dpTa on ne peut plus distinguer de contraste sur les images en champ sombre (les quelques lignes visibles sont des dislocations du réseau primitif). Le diagramme de diffraction varie toujours avec la température, les taches s'élargissent pour donner des arcs de cercle à basse température.

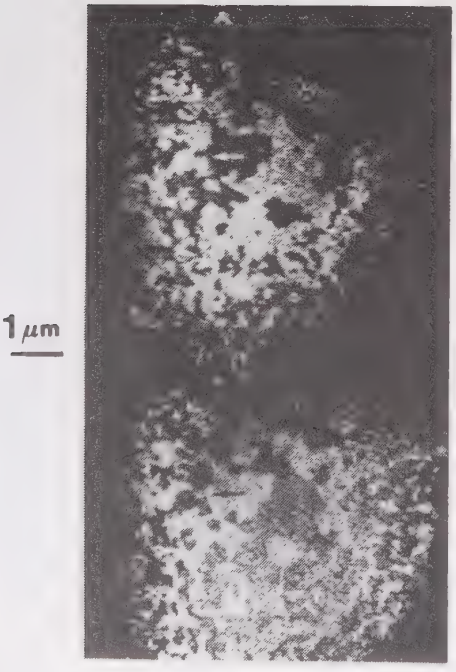



Fig. 10 : Dans les conditions favorables il est possible d'observer des domaines qui correspondent aux taches de diffraction dédoublées, comme on peut le voir sur la figure 8 (b). En utilisant successivement une seule tache à la fois, on observe des contrastes noir/blanc complémentaires.

ANNEXE VI

PHYSICAL REVIEW B VOLUME 23, NUMBER 10 15 MAY 1981

# Charge-density waves and localization in electron-irradiated 1*T*-$TaS_2$

H. Mutka and L. Zuppiroli
*Section d'Etude des Solides Irradiés, Centre d'Etudes Nucléaires, Boîte Postale n° 6, 92260 Fontenay-aux-Roses, France*

P. Molinié
*Laboratoire de Chimie des Solides, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44702 Nantes, France*

J. C. Bourgoin
*Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure, Université de Paris 7, Tour 23, Place Jussieu, 75221 Paris, France*
(Received 2 December 1980)

The relations between electronic transport, the periodic lattice distortion (PLD) associated with charge-density waves (CDW), and disorder are studied experimentally in 1*T*-$TaS_2$. Disorder is introduced by means of electron irradiation which is able to displace lattice atoms. The effects stable around room temperature are due to displacements in the tantalum sublattice. The irradiation-induced defects act strongly on the CDW; they pin its phase and are thus able to suppress the phase transitions where the PLD orders to form a commensurate superstructure. The localized electronic ground state of the pure material can be destroyed by slight disorder to obtain metallic transport properties. Further irradiation-induced disorder leads to a new localization. This sequence is interpreted as a change from Mott to Anderson localization.

Résumé

Le disulfure de tantale, de structure trigonale lamellaire (couches S-Ta-S), est un exemple représentatif des matériaux bidimensionnels. Ceux-ci forment des distorsions périodiques du réseau (D.P.R.) associées à des ondes de densité de charge (O.D.C.). Ces phénomènes conduisent 1T-$TaS_2$ d'un état métallique de haute température à un état isolant de basse température. La structure initialement modulée par l'onde de densité de charge prend alors une nouvelle unité de répétition consistant en treize mailles regroupées en forme d'étoile. Les considérations de bandes d'électrons ainsi modifiées ne peuvent pas expliquer le caractère isolant du matériau et on est obligé de supposer une localisation des électrons de conduction, soit par le désordre (localisation d'Anderson) soit par la répulsion Coulombienne entre les électrons (localisation de Mott).

Dans ce travail nous avons tenté d'éclaircir le rôle du désordre structural dans les propriétés de 1T-$TaS_2$. Nous l'avons irradié aux électrons pour créer des défauts et nous avons suivi ses propriétés de transport électronique par des me-

sures de résistivité et d'effet Hall. Les O.D.C. ont été examinées par diffraction électronique pour différentes concentrations de défauts. Pendant l'irradiation, 1T-$TaS_2$ perd d'abord son caractère isolant de basse température et la commensurabilité des O.D.C. L'état métallique ainsi obtenu ne subsiste pas pour de fortes concentrations de défauts. L'O.D.C. rendue incommensurable est toujours présente dans le matériau même aux plus fortes concentrations de défauts étudiées.

Nous discutons ces effets en considérant la forte distorsion locale autour des défauts (oscillation de Friedel géante) qui ancre la phase de l'O.D.C. De cette façon les défauts peuvent empêcher la mise en ordre des O.D.C. A forte concentration de défauts ils modulent suffisamment les niveaux électroniques pour expliquer la localisation des électrons. Cette localisation est induite par le désordre, par le mécanisme d'Anderson. Dans le matériau par la localisation serait plutôt de type Mott liée à la répulsion Coulombienne entre les électrons. La comparaison avec les études de substitution chimique supporte cette conclusion.

ANNEXE VII

*J. Physique — LETTRES* 42 (1981) L-263 - L-266

Classification
*Physics Abstracts*
72.15N — 61.80F — 72.80G

# Disorder in the quasi-one-dimensional conductor monoclinic tantalum trisulfide $TaS_3$ (*)

G. Mihaly (**), N. Housseau, H. Mutka, L. Zuppiroli

Section d'Etude des Solides Irradiés, Centre d'Etudes Nucléaires, 92260 Fontenay-aux-Roses, France

J. Pelissier

Département de Métallurgie, Centre d'Etudes Nucléaires, 38041 Grenoble, France

P. Gressier, A. Meerschaut and J. Rouxel

Laboratoire de Chimie des Solides (***), Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44702 Nantes, France

(*Reçu le 16 mars 1981, accepté le 28 avril 1981*)

**Résumé.** — Nous avons irradié aux neutrons et aux électrons, des monocristaux de trisulfure de tantale $TaS_3$, mesuré leur résistance en fonction de la température avant et après irradiation, et suivi à 7 K dans un microscope électronique à haute tension l'évolution sous irradiation des diagrammes de microdiffraction électronique. Même à des concentrations de l'ordre de $10^{-3}$ at., les défauts d'irradiation sont capables d'épingler les ondes de densité de charge, d'empêcher leur mise en ordre à basse température et de gommer les transitions de phase des courbes résistance-température. En dépit de tout ceci les propriétés de la phase isolante ne sont guère affectées par l'irradiation et $TaS_3$ apparaît comme le premier conducteur unidimensionnel dans lequel l'épinglage des ondes de densité de charge ne produit aucun changement dans la résistivité à basse température.

**Abstract.** — Single crystals of monoclinic tantalum trisulfide $TaS_3$ have been irradiated with fast electrons and neutrons. Resistivity *versus* temperature curves have been recorded, before and after irradiation from 30 to 300 K and electron diffraction patterns have been followed, *in situ*, during irradiation at 7 K in a high voltage electron microscope. Irradiation defects even in low concentrations of about $10^{-3}$ have been shown to pin the charge density waves, to prevent their low temperature ordering and to smear out the phase transitions from the resistivity *versus* temperature curves. In spite of that, the insulating low temperature properties do not disappear. In fact, the monoclinic $TaS_3$ is shown to be the first low dimensional conductor in which the pinning of the charge density waves produces no change in the low temperature resistivity.

(*) This letter is the English version of a Note presented to the Academy of Sciences, 9 March 1981.

(**) Present address : Central Research Institute for Physics, P.O.B. 49, 1525 Budapest.

(***) C.N.R.S., LA 279.

ANNEXE VIII

*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, Vol. 81, pp. 125-131
0026-8941/82/8101-0125$06.50/0
© 1982 Gordon and Breach, Science Publishers, Inc.
Printed in the United States of America

(Proceedings of the International Conference on Low-Dimensional Conductors, Boulder, Colorado, August 1981)

# THERMOPOWER AND IRRADIATION INDUCED DISORDER IN MONOCLINIC $TaS_3$

H. MUTKA
Section d'Etude des Solides Irradiés
Centre d'Etudes Nucléaires
B.P. N°6 - F-92260 Fontenay-aux-Roses (France)

A. MEERSCHAUT
Laboratoire de Chimie des Solides
Université de Nantes
2, Rue de la Houssinière - 44702 Nantes Cedex(France)

Received for publication December 7, 1981

The thermopower of monoclinic $TaS_3$ shows that the charge-density-wave driven metal-insulator transition at 160°K is comparable to the Peierls transitions in organic conductors. However, the insulating low temperature state with thermally activated conductivity is quite unsensitive to irradiation induced disorder. Instead the disorder pushes the insulating properties up to higher temperatures, in samples with about $10^{-2}$ at.fraction of defects the conductivity is activated and the thermopower has a 1/T dependence in all the measured range from ~ 60 to 300 K.

Résumé :

Nos mesures de pouvoir thermoélectrique de $TaS_3$ monoclinique mettent en évidence que la transition métal-isolant à 160 K est comparable à la transition de Peierls des conducteurs organiques. Néanmoins, la phase isolante est peu sensible au désordre crée par irradiation. Le désordre a même plutôt tendance à stabiliser les propriétés isolantes jusqu'à haute température. Dans les échantillons irradiés avec une dose de $10^{-2}$ dpTa la conductivité est thermiquement activée et le pouvoir thermoélectrique est proportionnel à 1/T jusqu'à la température ordinaire.

Vu et approuvé

ORSAY, le 24 novembre 1982

Les Membres du Jury

## RESUME

Cette thèse est une étude expérimentale sur les dichalcogénures lamellaires métalliques ($VSe_2$, $NbSe_2$, $TaS_2$, $TaSe_2$) irradiés aux électrons. Les atomes de métal déplacés par irradiation restent sous forme de défauts stables jusqu'à 300 K ; leur concentration ($10^{-5}...10^{-2}$) est connue à partir de nos mesures de l'énergie seuil de déplacement et de la susceptibilité magnétique. L'effet de ces défauts sur les phases à ondes de densité de charge (O.D.C.) et sur les propriétés électroniques ou supraconductrices constitue la majeure partie de cette thèse. Dans 1T-$TaS_2$, une microstructure en domaines d'O.D.C. piégées est observée par microscopie électronique. Les effets d'un tel désordre sont également visibles dans les propriétés thermodynamiques de l'O.D.C. et dans les propriétés de transport ou supraconductrices.



## MOTS CLES

Effets d'irradiation (défauts).
Séléniures de tantale, vanadium, niobium, sulfures de tantale.
Conducteurs de basse dimensionalité.
Ondes de densité de charge.
Supraconductivité.